UNIV. OF
TORONTO
LIBRARY

P
Science
A

KONINKLIJKE AKADEMIE
VAN WETENSCHAPPEN
-:- TE AMSTERDAM -:-

Afdeeling
Natuurkunde

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERINGEN DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

VAN 28 DECEMBER 1912
-:- TOT 25 APRIL 1913 -:-

DEEL XXI
(2DE GEDEELTE)

142481
3/5/17

JOHANNES MÜLLER :—: AMSTERDAM
:═══: JUNI 1913 :═══:

Q
57
A522
d. 21
ad. 1

Digitized by the Internet Archive
in 2009 with funding from
University of Toronto

http://www.archive.org/details/p2verslagvandege21akad

INHOUD.

				Blz
Verslag Vergadering		28 December	1912	901
„	„	25 Januari	1913	1053
„	„	22 Februari	„	1173
„	„	22 Maart	„	1307
„	„	25 April	„	1393

901,

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 December 1912.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 902.

Advies van de Heeren C. WINKLER, J. W. VAN WIJHE en C. H. H. SPRONCK naar aanleiding van een in hunne handen gesteld verzoek van Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken om bericht en raad nopens een bij zijn Departement ingekomen request der hoofdredacteuren van het tijdschrift „Folia neurobiologica" om de uitgave daarvan met een jaarlijksche Rijkssubsidie te steunen, p. 902.

H. A. BROUWER: „Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost-Java) en hunne contactmetamorphose". (Aangeboden door de Heeren G. A. F. MOLENGRAAFF en K. MARTIN), p. 903.

H. A. LORENTZ: „Over den aard der Röntgenstralen", p. 911.

M. W. BEIJERINCK: „Over de samenstelling der tyrosinase uit twee enzymen", p. 923.

M. W. BEIJERINCK: „Over het indringen van methyleenblauw in levende cellen na indroging", p. 930.

JAN DE VRIES: „Over eenige metrische eigenschappen der biquadratische ruimtekrommen", p. 933.

JAN DE VRIES: „Over stralencomplexen, welke uit lineaire congruenties kunnen opgebouwd worden", p. 941.

J. D. VAN DER WAALS: „De wet der overeenstemmende toestanden voor verschillende stoffen", p. 947.

W. VAN DER WOUDE: „Over Steinersche punten in verband met stelsels van negen ρ-voudige punten op vlakke krommen van den graad 3ρ". (Aangeboden door de Heeren P. H. SCHOUTE en D. J. KORTEWEG), p. 957.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels." III. p. 967.

S. C. J. OLIVIER en J. BÖESEKEN: „Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van FRIEDEL en CRAFTS". (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en S. HOOGEWERFF), p. 979.

L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen". (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 988.

C. T. VAN VALKENBURG: „Over het voorkomen van een aapspleet bij den mensch". (Aangeboden door de Heeren C. WINKLER en L. BOLK), p. 996.

H. J. WATERMAN: „Kringloop van de fosfor bij Aspergillus niger". (Aangeboden door de Heeren M. W. BEIJERINCK en S. HOOGEWERFF), p. 1004.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Over verkortingsreflexen," p. 1009.

W. DE SITTER: „Absorptie van gravitatie en de lengte van de maan". (Vervolg), p. 1019.

BENGT BECKMAN: „Het Hall-effect en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij lage temperaturen. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof". (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 1035.

H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN: „Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij lage temperaturen. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismut bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof", p. 1044.

H. KAMERLINGH ONNES: „Verdere proeven met vloeibaar helium", H p. 1051.

BENGT BECKMAN: „Weerstand van pyriet bij waterstoftemperaturen". (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 1051.

H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen." (Vervolg) p. 1051.

Aanbieding van eene verhandeling van den Heer J. W. VAN WIJHE: „Studien über Amphioxus. I. Mund und Darmkanal während der Metamorphose", p. 1052.

Aanbieding van eene verhandeling van den Heer P. H. SCHOUTE: „Analytic treatment of the polytopes regularly derived from the regular polytopes. (Section IV: The half measure polytope)", p. 1052.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 1052.

Erratum, p. 1052.

Het Procesverbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer H. KAMERLINGH ONNES dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Voor kennisgeving aangenomen.

2°. Een kennisgeving van Lady DARWIN van het overlijden te Cambridge (E.) op 7 December j.l. van haar echtgenoot, Sir GEORGE DARWIN, buitenlandsch lid onzer Akademie.

Deze kennisgeving werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter wijdt een woord van hulde aan de nagedachtenis van den overledene.

Neurobiologie. — De Heer C. WINKLER brengt, ook namens de Heeren J. W. VAN WIJHE en C. H. H. SPRONCK, het volgende advies uit:

De ondergeteekenden hebben kennis genomen van het in hun handen gestelde request der Hoofdredakteuren van de „Folia Neurobiologica" aan den Minister van Binnenlandsche zaken, waarin zij een jaarlijksche subsidie van f 2000 verzoeken — liefst met ingang van 1913 — ten einde het voortbestaan van dit Tijdschrift mogelijk te maken.

De requestranten stellen in het licht, dat de „Folia Neurobiologica", een rijk geillustreerd internationaal tijdschrift, een zeer bizondere plaats inneemt. Omdat Nederland, — een kleine natie, tusschen drie groote verschillende taalsprekende naties in gelegen — misschien de eenige natie is, onbevangen genoeg om een onpartijdig overzicht te geven van den gemeenschappelijken wetenschappelijken arbeid, voldoet het eenerzijds aan een zeer gevoelde behoefte. Andererzijds verovert Nederland, juist door zulke Tijdschriften meer en meer de centrale leiding der overzichtsliteratuur.

De ondergeteekenden deelen die meening der requestranten. Zij zouden het inderdaad betreuren, indien dit Tijdschrift moest worden opgeheven. Dit is waarschijnlijk, wanneer de hoofdredactie, gelijk in 1911 geschiedde, f 2100 voor de uitgifte moet blijven bijdragen. Zij zouden het verblijdend vinden indien dit Tijdschrift door de eerste moeilijke jaren kon worden heengeholpen.

Op de Staatsbegrooting voor 1913 is onder Hoofdstuk V, afdeeling VI, artikel 197c (pag. 53) een post van f 17850.— uitgetrokken, waaruit Rijkssubsidiën worden verstrekt aan eenige met name genoemde Tijdschriften. Onder deze komen voor, Physiologische

onderzoekingen, Publicaties der Siboga-expeditie, het Tijdschrift Janus, De eieren der in Nederland broedende vogels — Tijdschriften dus betrekking hebbend op Natuurwetenschappen, waarmede de „Folia Neurobiologica" vergelijkbaar zijn.

Op het gebied door de Folia Neurobiologica beheerscht, kan het zich wat wetenschappelijke waarde aangaat met elk ander Tijdschrift meten.

Om deze overwegingen achten de ondergeteekenden het gewenscht, dat de K. Ak. v. Wetenschappen het verzoek der requestranten steunt en zij stelt aan de Akademie voor aan Z. Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken te adviseeren, het verzoek der Hoofdredacteuren der Folia Neurobiologica in gunstige overweging te willen nemen.

Amsterdam		C. Winkler
Groningen	Dec. 1912.	J. W. van Wijhe
Utrecht		C. H. H. Spronck

De vergadering hecht hare goedkeuring aan dit advies, waarvan een afschrift met een begeleidend schrijven namens de Afdeeling aan den Minister zal gezonden worden.

Aardkunde. — De Heer Molengraaff biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. Brouwer: „*Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost-Java) en hunne contactmetamorphose*".

(Mede aangeboden door den Heer Martin).

In de volgende bladzijden zullen nieuwe bewijzen worden gevonden voor de intermediaire plaats, die de contactmetamorphose der basische leucietgesteenten inneemt tusschen die der trachytische en der bazaltische gesteenten.

De Goenoeng Ringgit (een verbastering van het Madoereesche woord renggik = zaagvormig) vormt een steile graat met vijf spitse toppen aan de noordkust van Java tusschen Besoeki en Panaroekan; volgens Verbeek [1]) bestaat het geheele gebergte met den ouden kraterwal van den Goenoeng Besar ten Zuiden ervan, uit lavakoeken en losse blokken van leucietgesteenten. Tijdens een doorreis naar Madoera werd de noordvoet van den Ringgit door mij bezocht; langs den grooten postweg aan den noordvoet is herhaaldelijk vaste lava ontbloot, bij paal 15 van Besoeki af zien we ten Noorden van den weg, in het overigens vlakke terrein, een heuvel, die uit vaste

[1]) R. D. M. Verbeek en R. Fennema. Java en Madoera I. Blz. 71.

leucietlava bestaat en een vooruitstekende kaap in zee vormt (I op bijgaande schetskaart). Het gesteente is een leucitiet met sterk ge-

resorbeerden porphyrischen biotiet en is gekenmerkt door een groot aantal insluitsels, die afmetingen van enkele centimeters tot enkele decimeters bezitten, en voor zoover ze zijn onderzocht, bestaan uit een roodachtigen andesiet. Het zijn deze insluitsels, waaraan de contactmetamorphose der leucitieten kan worden bestudeerd.

De contactwerking der effusiefgesteenten is uitteraard gering, zoowel door de lage temperatuur, waarbij het contact optreedt, als door het ontwijken der pneumatolytische gassen tijdens de eruptie. Ze kan echter worden bestudeerd door middel der insluitsels van oudere gesteenten, waarop het nog onder druk staande magma op de wijze der dieptegesteenten heeft kunnen inwerken. Lacroix [1]) verdeelde de effusiefgesteenten naar den aard hunner contactmetamorphose in twee groepen: de bazaltische en de trachytische gesteenten, die zich onderscheiden naar het niet of wel aanwezig zijn van orthoklaas en zuren plagioklaas. De metamorphose der eerste groep is hoofdzakelijk tot hittewerkingen en tot een smalle contactzone beperkt, terwijl die der tweede groep, tengevolge der grootere viscositeit tijdens de effusie en tengevolge der in dit visceuze magma opgesloten pneumatolytische gassen, in minder intiem contact zijn met de insluitsels, doch door pneumatolytische werkingen het insluitsel inpregneeren en intensieve chemische veranderingen kunnen teweegbrengen, die niet tot de contactzone beperkt zijn, maar het geheele insluitsel kunnen omvatten.

De leucitiet die de hier te beschrijven insluitsels bevat, vertoont

[1]) A. Lacroix. Etude sur le Métamorphisme de contact des roches volcaniques. Mémoires présentés par divers Savants à l'Académie des Sciences. Tome XXXI. 1894.

naast veel fenokristen van augiet, talrijke zeer sterk geresorbeerde fenokristen van biotiet. Makroskopisch zien we beide mineralen, de augiet groen, de biotiet bruinrood gekleurd, tegen een grijszwarte of bruinroode grondmassa afsteken.

De augietfenokristen zijn onder het mikroskoop kleurloos tot groenachtig; doorkruisingstweelingen komen voor, en eveneens tweelingen volgens (100), soms met polysynthetische lamellen. Groenachtige en kleurlooze gedeelten wisselen zonder regelmaat of zonair in eenzelfde kristal af; soms is een groene kern door een kleurlooze randzone omgeven; ook zien we wel een groenen zoom tusschen een kleurloozen kern en een randzone, die onderling gelijktijdig, maar ongelijk met de groene overgangszone, uitdooven. Dergelijke zones met verschillende optische eigenschappen komen ook zonder waarneembare kleurverschillen voor. Over het algemeen is de augiet insluitselarm; slechts enkele zuiltjes van apatiet en wat biotiet worden omsloten.

De biotietkristallen zijn doorgaans sterk geresorbeerd, sommige zijn geheel in een zwarte ertssubstantie veranderd, die dan naar analogie met kristallen, waar nog een sterk pleochroitische, homogeen uitdoovende substantie tusschen het erts doorschemert, als oorspronkelijke biotiet kunnen worden herkend. Ook is er een jongere generatie van biotiet, die eveneens in een door Prof. Molengraaff ontdekten glimmerleucietbazalt van Oost-Borneo door mij werd beschreven [1]). Deze laatste biotiet is niet geresorbeerd en is in het gesteente van den Ringgit dikwijls om de oudere geresorbeerde kristallen, doch met andere optische orienteering als deze afgezet. Deze, ook door het gesteente verspreid voorkomende, kleine bruinroode kristalletjes, die doorgaans een regelmatige begrenzing missen, omsluiten elementen der grondmassa. De grondmassa bestaat uit leuciet, augiet en erts. De leuciet bereikt soms iets grootere afmetingen dan het meerendeel der kristalletjes der grondmassa, zonder eigenlijke fenokristen te vormen; de augietjes zijn zuilvorming en kleurloos of lichtgroen getint, het erts is in groote hoeveelheid in het gesteente aanwezig.

In de handstukken zien we reeds plaatselijk in kleine holruimten neogene mineralen van zeer kleine afmetingen gevormd, waarvan vele den kristalvorm vertoonen van leuciet of sodaliet, andere dien van veldspaat. Onder het mikroskoop zien we in kleine holruimten isotrope kristalletjes, te zamen met neogenen veldspaat en soms wat biotiet, terwijl de donkere achtergrond, waartegen de augietzuiltjes tusschen gekruiste nicols afsteken, dikwijls wordt onderbroken door dubbelbrekende gedeelten, die over eenigen afstand gelijk zijn ge-

---

[1]) H. A. Brouwer. Glimmerleucietbazalt van Oost-Borneo. Versl. Kon. Acad. van Wetensch. Amsterdam, 26 Juni 1909, blz. 85.

orienteerd en de elementen der grondmassa poikilitisch omsluiten. Deze dubbelbrekende gedeelten bestaan soms uit kaliveldspaat, die volgens de Karlsbaderwet kan zijn vertweelingd; polysynthetische tweelingen werden niet waargenomen, doch de dikwijls waarneembare zonaire bouw wijst ook op de aanwezigheid van plagioklazen. Deze mineralen zijn na de kristallisatie der grondmassa van het gesteente gevormd, en wijzen op vluchtige bestanddeelen in het magma, die vrij kwamen na de volledige kristallisatie; het zijn dus geen normale bestanddeelen, maar producten der autopneumatolyse in het gesteente. Plaatselijk kunnen deze in belangrijke hoeveelheid aanwezig zijn.

De insluitsels van dezen leucitiet zijn lichtrood of bruinachtig gekleurd en bevatten, voorzoover ze niet zijn veranderd, in een fijnkristallijne tot dichte grondmassa, talrijke, dikwijls glasachtige, kleine fenokristen van plagioklaas.

Mikroskopisch blijken in sommige der onderzochte insluitsels de plagioklazen sterk, in andere weinig of niet zonair gebouwd. Karlsbader- en doorkruisingstweelingen der polysynthetisch vertweelingde kristallen komen voor. De basiciteit der veldspaten neemt soms regelmatig van kern naar randzone af, waarbij overgangen van labradoor of bytowniet tot oligoklaas of andesien werden waargenomen, doch terugkeer van basische na zuurdere schalen is zeer verbreid en herhaalt zich in eenzelfde kristal soms verscheidene malen.

Fenokristen der donkere mineralen zijn niet als zoodanig aanwezig, wel zien we vormen, die uit troebele secundaire mineralen bestaan, welke op hun oorspronkelijke aanwezigheid wijzen. Ook de grondmassa is sterk verweerd, bevat lijstjes van plagioklaas, chloriet en troebele verweeringsproducten van het niet in groote hoeveelheid aanwezige erts; verder is dikwijls in groote hoeveelheid een isotrope substantie aanwezig, die beschouwd wordt als glas; het gesteente is dan een andesiet.

Metamorphose.

De metamorphose der onderzochte insluitsels omvat in de eerste plaats de veranderingen door het magma zelf, die slechts aan het onmiddellijke contact optreden en hoogstens bestaan uit omsmelting en rekristallisatie na chemische uitwisseling; in de tweede plaats de veranderingen door imbibitie met vluchtige bestanddeelen, die tot in het binnenste der insluitsels doordringt. Hieruit blijkt de intermediaire plaats, die deze contactmetamorphose inneemt tusschen die der basaltische en die der trachytische gesteenten. Vooral de intensiteit

der pneumatolytische werkingen wisselt voor de verschillende insluitsels; de chemische uitwisselingen in de contactzone kunnen soms zonder pneumatolyse worden verklaard. Bij het onderzochte materiaal is het meest voorkomende geval, dat zich tot op grooten afstand van het contact in gedeelten der insluitsels een poreuze structuur heeft ontwikkeld, waarbij in de kleine holten neogene mineralen zijn gevormd, welke grootendeels overeenkomen met de autopneumatolytische mineralen van den omsluitenden leucitiet, terwijl we in de contactzone de gecombineerde werking zien van omsmelting en pneumatolyse. Karakteristiek is de vorming van een goudgelen aegirienaugiet.

Als voorbeeld kan dienen een insluitsel van enkele centimeters, waarbij we tot ver van het contact een neogenen gelen pyroxeen zien gevormd in zeer kleine zuiltjes, die zich soms plaatselijk ophoopen en dan dikwijls worden begeleid door een isotroop mineraal met lagen brekingsindex en door neogenen veldspaat. De uitdooving-hoeken van dezen gelen pyroxeen wijzen op aegirienaugieten van wisselende samenstelling. Het erts is sterk verweerd, hier en daar heeft zich een roodachtige substantie gevormd, die wijst op een oxydatie tot haematiet. De gele pyroxeen wordt ook in geringe hoeveelheid door de overigens onveranderde plagioklaas-fenokristen omsloten. De overgangszone met de leucitieten is gekenmerkt door de aanwezigheid van een zeer groot aantal kleine zuiltjes van goudgelen aegirienaugiet en van enkele grootere kristallen met gele randzone, die gemengd zijn met veldspaat welke ten deele bestaat uit kaliveldspaat, ten deele uit plagioklaas.

Erts is in deze overgangszone slechts in zeer geringe hoeveelheid aanwezig, terwijl de grootere augietkristallen met gele randzone toch oorspronkelijke fenokristen van den leucitiet zijn. Zeer dicht bij het contact vinden we de oorspronkelijke plagioklazen van het insluitsel als troebele kern in de neogene veldspaten, terwijl iets verder de oorspronkelijke plagioklazen geheel als zoodanig zijn gespaard en de neogene mineralen in kleine holten van het gesteente zijn gekristalliseerd. Het verschijnen van het erts wijst op chemische uitwisseling tusschen lava en insluitsels; de goudgele kleur en de gewijzigde optische eigenschappen van den augiet wijzen, evenals de kristallisatie van neogene mineralen tot op grooten afstand van de contactzone in het ten deele poreus geworden insluitsel, op de werking van pneumatolytische gassen. Zeer verwante veranderingen vertoonen door fumerolen gemetamorphoseerde leuciettephrieten van den Somma, waarop straks nader zal worden teruggekomen.

Dat werkelijk smelting in de contactzone heeft plaats gehad,

blijkt bij dergelijke insluitsels dikwijls hieruit, dat de overgangszone tongvormig in het als leucitiet gekristalliseerde magma binnendringt. Makroskopisch is de grens tusschen de slechts enkele millimeters breede overgangszone en den leucitiet door de sterke afname van het ertsgehalte en de daardoor lichter wordende kleur dikwijls duidelijk te volgen.

Onder de kleinere insluitsels zijn er ook talrijke, die geheel in een zeer poreus gesteente zijn overgegaan, een geelachtigen kleur hebben gekregen en behalve de kleurlooze neogene mineralen en den gelen pyroxeen, ook enkele, reeds makroskopisch waarneembare kleine, zwarte kristalletjes met rooden streep bevatten, die waarschijnlijk bestaan uit haematiet.

Bij een grooter insluitsel met een diameter van ongeveer 20 c.M. was de overgangszone slechts weinig lichter gekleurd dan de leuciteit, waarmee een veel geringere afname van het ertsgehalte bleek gepaard te gaan. Bovendien vertoont de augiet geen kleursverandering en vinden we den goudgelen augiet niettegenstaande de plaatselijk poreuze structuur en de kristallisatie van pneumatolytische mineralen, ook niet op eenigen afstand van het contact in het insluitsel. In de overgangszone zien we kleine, maar ook veel grootere kristallen van neogenen kaliveldspaat en zonairen plagioklaas, die het erts en de kleine zuiltjes en grootere kristallen van onveranderden augiet omsluiten. Bij deze contactzone zien we weer zoomen van neogenen veldspaat om de troebele plagioklazen van het insluitsel.

De boven beschreven metamorphosen, welke door allerlei overgangen zijn verbonden, vertoonen groote overeenkomst met die van door fumerolen veranderde blokken van leuciettephriet van den Fosso di Caucherone (Vesuvius)[1]). De mikrolithen en fenokristen van augiet zijn geel geworden en de uitdoovingshoeken komen overeen met die van een aegirienaugiet, soms met die van aegirien. Haematiet is overvloedig, met uitsluiting van magnetiet, aanwezig. Ook de biotiet en amphibool vertoonen kleursveranderingen.

In den „sperone" von Latium, eveneens een metamorph gesteente, dat door overgangen met een normalen zwarten leucitiet is verbonden, is de normale groene augiet overgegaan in een goudgelen, waarvan de hoek $c:c$ van 65° tot 85° bedraagt, terwijl ook de oorspronkelijke magnetiet min of meer volkomen is verdreven. Bovendien is dikwijls, eveneens geelgekleurde, melaniet gevormd[2]).

Ten slotte komt een groengele aegirienaugiet voor in variëteiten

[1]) A. Lacroix. Etude minéralogique des produits silicatés de l'éruption du Vésuve (avril 1906). Nouv. Archives du Muséum. 4e Série. Tome IX, 1907, pp. 73, 94.

[2]) A. Lacroix, l. c. p. 95.

van den shonkiniet van den Katzenbuckel (Odenwald), die door pneumatolytische processen zijn veranderd [1]). Het ijzererts is hier veranderd in pseudobrookiet, de veldspatoïden zijn min of meer gezeolietiseerd. Analysen van LATTERMANN toonden aan, dat in het door pneumatolyse veranderde gesteente het Fe_2O_3-gehalte van 5,86 % tot 8,51 % was gestegen, terwijl het FeO-gehalte van 3,23 % in het oorspronkelijk gesteente, in de variëteit met gelen augiet geheel was verdwenen. Ook in de analysen van sperone overheerscht het Fe_2O_3 sterk [2]) ten opzichte van het FeO, blijkbaar werkten de metamorphoseerende agentia oxydeerend. Dat ook het Na_2O-gehalte is toegenomen, wat uit de zeer verschillende analysen niet kan worden beoordeeld, is waarschijnlijk in verband met de veranderde optische eigenschappen van den goudgelen pyroxeen.

In verband met het voorgaande kan nog een tweede vindplaats van gesteenten met goudgelen pyroxeen worden vermeld (II van bijgaande schetskaart), gelegen vlak ten Zuiden van den weg Panaroekan-Besoeki bij paal 18. Aan den noordvoet van een boomloozen heuvel is tusschen donkergrijze biotiet-leuciettephrieten een poreus lichtgrijs gesteente ontbloot, dat mikroskopisch rijk blijkt te zijn aan goudgelen pyroxeen.

In de donkergrijze leuciettephrieten zien we makroskopisch, enkele m.M. groote, fenokristen van plagioklaas en donkere mineralen, de eerste weinig tegen de grondmassa afstekend. Onder den mikroskoop blijken de plagioklazen zeer sterk zonair gebouwd; de augietkristallen zijn lichtgroen gekleurd en omsluiten dikwijls talrijke ertskristalletjes. De kleine fenokristen van biotiet zijn soms sterk geresorbeerd, hun assenhoek is zeer klein, het pleochroïsme sterk van bruinzwart tot lichtgeel. De grondmassa bestaat uit een mengsel van, eveneens sterk zonairen, plagioklaas, leuciet (en wat nephelien), groenen augiet, weinig biotiet en veel ijzererts. Het laatste mineraal bereikt dikwijls wat grootere afmetingen, zonder eigenlijke fenokristen te vormen. Eveneens heeft de leuciet soms wat grootere afmetingen, dan het gros der kristalletjes in de grondmassa.

De poreuze lichtgrijze gesteenten met goudgelen pyroxeen, vertoonen in een dichte tot fijn kristallijne grondmassa talrijke witte plagioklaasfenokristen (tot 0,75 c.M. lang, maar meestal kleiner), en kleinere fenokristen der donkere mineralen; in de holruimten

---

[1]) W. FREUDENBERG. Geologie und Petrographie des Katzenbuckels. Mitt. Groszh. Badische Geol. Landesanstalt V. I. Teil, 1906, p. 81.

[2]) V. SABATINI. I Vulcani dell' Italia centrale. I. Vulcano laziale. Mem. Carta geol. d'Italia, X, 1900, pp. 150, 163.

zijn neogene mineralen gevormd. Onder het mikroskoop zien we porphyrische kristallen van sterk zonairen plagioklaas en homogeen goudgelen of gedeeltelijk nog groenen pyroxeen in een grondmassa, bestaande uit sterk zonairen plagioklaas, goudgelen pyroxeen, ijzererts, een isotrope, soms lichtbruinachtige substantie en enkele kleine apatietzuiltjes. Verder werden enkele, vrij groote, breede zuilen en zeszijdige basissneden van een éénassig of in elk geval zoo goed als éénassig negatief mineraal met hoogen brekingsindex waargenomen, die zwak pleochroïtisch zijn met $\varepsilon > 0$; ze zijn zoo goed als kleurloos of zeer licht bruinachtig getint en omsluiten soms deeltjes van een zwarte of vermiljoenroode substantie. Een splijting evenwijdig aan de zuilas is onduidelijk ontwikkeld. Indien oorspronkelijk wat leuciet in het gesteente aanwezig is geweest, dan is het mineraal thans, in verband met zijn instabiliteit tegenover pneumatolytische agentia, gepseudomorphoseerd.

Van het beschikbare materiaal kan, zonder in bijzonderheden over de metamorphose en neogene mineralen dezer gesteenten te treden, worden vermeld, dat de aegirienaugieten tot verschillende mengsels behooren; we namen b.v. in sneden volgens (010), van volgens (100) vertweelingde zuilen, symmetrische uitdoovingen van 14° waar, terwijl verscheidene zuilvormige doorsneden onder hoeken van 20° tot 30° uitdooven; ook zeer kleine uitdoovingen komen veel voor. Zwart ijzererts, blauwzwart bij gereflecteerd licht, is in groote hoeveelheid in het gesteente aanwezig, soms omgeeft het als een zoom de aegirienaugieten, die het ook in groote hoeveelheid kunnen omsluiten. Bovendien zien we totaal uit zwart erts bestaande verlengde doorsneden, waaromheen een mengsel van erts en goudgele aegirienaugietzuiltjes is afgezet.

De boven beschreven metamorphosen, waarbij goudgele pyroxenen met de optische eigenschappen der aegirienaugieten worden gevormd, schijnen gebonden te zijn aan pneumatolytische processen in alkalirijke magma's.

Ten slotte kan hier worden vermeld, dat dicht ten Zuiden van den weg Panaroekan—Besoeki, bij paal 13, een los stuk van een leucitiet met, tot 4 m.M. groote, porphyrische leucieten werd gevonden, dat van de noordhelling van den Ringgit is afgerold en daar dus zeker in grooter hoeveelheid kan worden verwacht. Dergelijke gesteenten waren tot nu toe van den Ringgit niet bekend.

Natuurkunde. — De heer LORENTZ doet eene mededeeling: „*Over den aard der* RÖNTGEN-*stralen.*"

§ 1. Volgens de theorie die de meeste aanhangers heeft, bestaan de RÖNTGEN-stralen uit eene opeenvolging van kortstondige evenwichtsverstoringen, die elk door den stoot van een electron der kathodestralen tegen de antikathode worden voortgebracht. J. J. THOMSON stelde zich voor dat het electron zijne snelheid *plotseling* verliest, wat ten gevolge zou hebben, dat de dikte der voortgebrachte golf gelijk is aan de middellijn van het electron. Neemt men daarentegen aan dat het „remmen" van het kathodestraaldeeltje in een zekeren tijd T plaats heeft, die groot is in vergelijking met den tijd dien het licht zou behoeven om de middellijn van het electron te doorloopen, dan wordt de dikte Δ van de golf aanmerkelijk grooter dan die middellijn.

Het onderwerp van deze mededeeling is de vraag hoe de evenwichtsverstoring in de golf in de richting der dikte van punt tot punt verandert, of, wat op hetzelfde neerkomt, welke evenwichtsverstoringen in een bepaald punt, als de golf eroverheen strijkt, op elkaar volgen. Ter vereenvoudiging zullen wij aannemen dat de snelheid der kathodestraaldeeltjes klein is in vergelijking met de lichtsnelheid c. Door de complicaties, die grootere snelheid der kathodestralen met zich brengt, zouden de besluiten waartoe wij zullen komen in hoofdzaak niet gewijzigd worden.

Ten gevolge onzer onderstelling mogen wij zeggen dat in een bepaald punt de evenwichtsverstoring gedurende een tijd T bestaat en dat de dikte der golf $c\,T$ is; inderdaad kan men, in vergelijking met de dikte der golf, van de afstanden die het electron in den T doorloopt, afzien en dus zeggen dat de golf door twee concentrische bollen, waarvan de stralen $c\,T$ verschillen, begrensd is.

De electrische en de magnetische kracht in de golf hangen nu op eenvoudige wijze samen met de *snelheidsveranderingen* van het kathodestraaldeeltje. Stel dat dit op zeker oogenblik, als het zich in een punt O bevindt, de versnelling $\mathfrak{j}$ heeft. Dan zal dientengevolge in een verwijderd punt P, op een afstand r van O verwijderd, een tijd $\frac{r}{c}$ later, eene electrische kracht $\mathfrak{E}$ bestaan, die in het door $\mathfrak{j}$ en $O\,P$ gebrachte vlak ligt en loodrecht op $O\,P$ gericht is; zij gaat gepaard met eene magnetische kracht $\mathfrak{H}$, loodrecht op het genoemde vlak. De electrische kracht wordt in richting en grootte door

$$\mathfrak{E} = -\frac{e}{4.\pi c^2 r}\,\mathfrak{j}_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gegeven, waarin e de lading van het electron voorstelt, en j_p de component van zijne versnelling loodrecht op de lijn OP. De magnetische kracht heeft dezelfde grootte als $\mathfrak{E}$ en hare richting kan nader bepaald worden door in aanmerking te nemen dat de energiestroom van O af gericht is.

Men heeft veelal aangenomen dat het kathodestraaldeeltje, terwijl het tot stilstand gebracht wordt, op de rechte lijn blijft, die het oorspronkelijk volgde, en dat zijne snelheid nul wordt, zonder van richting te veranderen. Volgens deze onderstelling, die ik door I zal aanduiden, zou de electrische kracht $\mathfrak{E}$ in een bepaald punt P gedurende den tijd T voortdurend dezelfde richting hebben, en zou hetzelfde gezegd kunnen worden van de electrische kracht in de verschillende punten van de golfdikte Δ. Nog eenvoudiger wordt de zaak als men zich voorstelt (onderstelling I') dat het kathodestraaldeeltje een *eenparig* vertraagde beweging heeft. Dan zou ook (daar men van de veranderlijkheid van r mag afzien) de grootte van $\mathfrak{E}$ in alle punten der dikte dezelfde zijn.

Neemt men daarentegen aan dat het electron, vóór het stilstaat, in de oorspronkelijke richting heen en weer gaat, of een zigzaglijn beschrijft, dan zal men in de dikte van de golf wisselingen van $\mathfrak{E}$ in richting aantreffen. Hetzelfde zal in het algemeen het geval zijn wanneer het kathodestraaldeeltje andere electronen, die zich in de antikathode bevinden, in beweging brengt, zoodat ook deze door hunne uitstraling tot de opgewekte evenwichtsverstoring bijdragen. De onderstelling dat in den tijd T of, op een bepaald oogenblik, langs de dikte Δ, de evenwichtsverstoring in richting wisselt, zal ik met II aanduiden.

§ 2. Tot een oordeel over deze onderstellingen kunnen ons de verschijnselen der secundaire stralen leiden, die Barkla uitvoerig onderzocht heeft. Deze natuurkundige heeft gevonden dat de secundaire stralen die ontstaan wanneer de primaire stralen op zelfstandigheden met klein atoomgewicht (beneden 30 ongeveer) vallen, in eigenschappen (doordringingsvermogen) met de primaire overeenstemmen, maar dat de zware metalen tot secundaire stralen van anderen aard en karakteristiek voor elk metaal aanleiding geven. In het eerste geval, waartoe wij ons hier bepalen zullen, kan men zeggen dat de secundaire stralen niet anders zijn dan *verstrooide* primaire stralen; de electronen in het getroffen lichaam worden door de electrische kracht in de primaire stralen in beweging gebracht en worden daardoor zelf stralingsmiddelpunten. Dat daarbij de eigenschappen der stralen behouden blijven, schijnt op het eerste gezicht

zeer eenvoudig te verklaren. Is nl. een electron met de lading e en de massa m aan een primaire RÖNTGEN-golf blootgesteld, dan wordt zijne versnelling $\mathfrak{j}$ bepaald door de vergelijking

$$m\mathfrak{j} = e\mathfrak{E}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Men mag nl. in eerste benadering van den weerstand die met de secundaire uitstraling verbonden is, afzien en men mag bij de kortstondige werkingen waarvan hier sprake is, het electron als *vrij* beschouwen. Uit (2) volgt nu dat de versnelling $\mathfrak{j}$ evenredig met de electrische kracht in de primaire golf is, en als men nu de vergelijking (1) op de secundaire straling toepast, vindt men dat $\mathfrak{E}'$, de electrische kracht in de secundaire straling, juist omdat zij door de versnelling $\mathfrak{j}$ bepaald wordt, mede evenredig met $\mathfrak{E}$ in de primaire golf is. Niet alleen zal een versnelling $\mathfrak{j}$ van het getroffen electron en dus ook $\mathfrak{E}'$, juist gedurende een tijd T bestaan, zoodat de secundaire golf dezelfde dikte heeft als de primaire, maar veranderingen die $\mathfrak{E}$ gedurende den tijd T in richting of grootte mocht ondergaan, zal men in $\mathfrak{j}$ en $\mathfrak{E}'$ terugvinden.

BARKLA voegt hier eene van J. J. THOMSON afkomstige beschouwing aan toe, die het mogelijk maakt uit de waargenomen intensiteit der secundaire stralen het aantal electronen in het lichaam, waardoor zij ontstaan, den „radiator", te vinden. Ik geef deze beschouwing hier weer in de onderstelling dat men met een luchtmassa te doen heeft, en wel met een massa van zoo kleine dikte dat de verzwakking der primaire stralen slechts een klein gedeelte van hunne oorspronkelijke intensiteit is.

Uit verg. (1) vindt men gemakkelijk voor de energie die per tijdseenheid door het electron tengevolge van de versnelling $\mathfrak{j}$ wordt uitgestraald,

$$\frac{e^2}{6\pi c^3}\mathfrak{j}^2$$

en hieruit volgt, als men $\mathfrak{j} = \frac{e}{m}\mathfrak{E}$ stelt, voor de totale energie in de secundaire golf

$$\frac{e^4}{6\pi c^3 m^2}\int_T \mathfrak{E}^2 dt.$$

Zijn er N verstrooiende electronen, en neemt men aan dat elk daarvan evenveel energie uitstraalt alsof het alleen aanwezig was, dan komt er voor de totale secundaire straling

$$\frac{Ne^4}{6\pi c^3 m^2}\int_{(T)} \mathfrak{E}^2 dt.$$

Nu is echter

$$c \int_{I}^{\cdot} \mathfrak{E}^2 dt$$

de energie die de primaire stralen per vlakte-eenheid toevoeren. Uit de verhouding van de intensiteit der primaire en secundaire stralen kan men dus de grootheid

$$\frac{Ne^4}{6\pi c^4 m^2}$$

en, daar e en m bekend zijn, ook N afleiden. Daar men ook het aantal luchtmolekulen kent, kan worden berekend hoeveel werkzame electronen elk molekuul bevat; BARKLA vindt hiervoor ongeveer 25.

§ 3. Bij deze beschouwingen is over het hoofd gezien dat, althans in de onderstellingen I en I', de superpositie der van de verschillende electronen uitgaande secundaire golven de secundaire intensiteit zeer aanmerkelijk moei verhoogen.

Zij O het punt waarvan de primaire stralen uitgaan, M het verstrooiende lichaam, A een willekeurig punt daarvan, P een verwijderd punt, waar wij de secundaire beweging beschouwen, AB het verlengde van OA. Wij nemen vooreerst onderstelling I' aan. Wanneer wij de afstanden OA en AP als zeer groot in vergelijking met de afmetingen van M beschouwen, kunnen wij zeggen dat de primaire stralen in elk punt van M gedurende een tijd T een electrische kracht van bepaalde grootte $|\mathfrak{E}|$, loodrecht op OA, brengen. Zij V het vlak door OA en de richting van $\mathfrak{E}$ gebracht, ϑ de hoek BAP en q de hoek dien het vlak BAP met V vormt.

Vatten wij nu al de electronen C in het oog, voor welke $OC + CP$ een bepaalde waarde heeft. Zij liggen op een omwentelingsellipsoide die O en P tot brandpunten heeft, en waarvan, als de hoek ϑ niet zeer klein is, het deel dat in het lichaam M valt, geacht kan worden een plat vlak W te zijn, waarvan de normaal den hoek OAQ midden door deelt. Het is duidelijk dat al deze electronen C tengevolge van de versnellingen die zij achtereenvolgens van de invallende golf krijgen, op *hetzelfde* oogenblik gelijke en gelijkgerichte electrische krachten in P teweegbrengen. Verder dat, wegens den tijdsduur T van de primaire evenwichtsverstoring, hetzelfde geldt van alle electronen liggende in een dunne laag tusschen twee vlakken W en W' van de zooeven genoemde richting. De electrische krachten die deze deeltjes in P teweegbrengen, worden dus alle bij elkaar opgeteld, en daar de intensiteit evenredig is met de tweede macht der resulteerende electrische kracht, geeft dit tot een aanmerkelijke versterking

aanleiding, omdat, zooals nog zal blijken, het aantal electronen in de „werkzame" laag onder gewone omstandigheden zeer groot is.

Voor de electrische kracht die één electron in P geeft, vindt men als $AP = r$ is:

$$\frac{e^2 \mathfrak{E}}{4\pi c^2 m r} \sqrt{\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De dikte der werkzame laag bedraagt

$$\frac{\Delta}{2 \sin \frac{1}{2} \vartheta},$$

en men mag dus, als S de doorsnede van het lichaam M met het vlak W is en n het aantal electronen per volume-eenheid, voor het aantal werkzame electronen schrijven

$$\frac{n \Delta S}{2 \sin \frac{1}{2} \vartheta}.$$

Door (3) hiermede te vermenigvuldigen vindt men de electrische kracht $\mathfrak{E}'$, die in P op een bepaald oogenblik bestaat; daaraan beantwoordt dan verder een energiestroom die door een vlakte-element $d\sigma$ loodrecht op AP

$$c \mathfrak{E}'^2 d\sigma$$

bedraagt.

Wij moeten nu opmerken dat wanneer wij één enkele primaire golf beschouwen en een bepaald tijdstip t in het oog vatten, waarvoor wij den toestand in P berekenen willen, de werkzame laag een bepaalden stand heeft. Terwijl t aangroeit verschuift zij in de richting van hare normaal met een snelheid

$$\frac{c}{2 \sin \frac{1}{2} \vartheta}.$$

In P zal nu eene electrische kracht bestaan, zoolang de werkzame laag door het lichaam M heen loopt. Bij de schatting waarom het ons te doen is, kunnen wij zeggen dat dit gedurende een tijd

$$\frac{2l \sin \frac{1}{2} \vartheta}{c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

is, als de afmetingen van het lichaam van de orde van grootte eener lijn l zijn. Voeren wij bovendien voor de doorsnede S een constante gemiddelde waarde in, dan vinden wij voor de energie die in het geheel, ten gevolge van één primaire golf, door het element $d\sigma$ stroomt,

$$\frac{l n^2 \Delta^2 S^2 e^4 \mathfrak{E}^2}{32 \pi^2 c^4 m^2} \cdot \frac{\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta}{r^2 \sin \frac{1}{2} \vartheta} d\sigma.$$

Hieruit leiden wij de hoeveelheid energie af, die aan de secundaire straling naar alle zijden eigen is, door $d\sigma$ te vervangen door

$$r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

en vervolgens naar φ tusschen 0 en 2π, naar ϑ tusschen 0 en π te integreeren. De uitkomst is

$$\frac{11}{60} \frac{ln^2 \Delta^2 S^2 e^4 \mathfrak{E}^2}{\pi c^4 m^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Daar men nu voor de energie die de primaire golf aan het lichaam toevoert, mag schrijven

$$cS\mathfrak{E}^2 T = \Delta S \mathfrak{E}^2,$$

vindt men voor het gedeelte der invallende energie dat verstrooid wordt

$$k = \frac{11}{60} \frac{ln^2 \Delta S e^4}{\pi c^4 m^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hadden wij de energie

$$\frac{e^4 \mathfrak{E}^2 T}{6\pi c^3 m^2} = \frac{e^4 \mathfrak{E}^2 \Delta}{6\pi c^4 m^2}$$

die één electron verstrooit, met het geheele aantal electronen nlS vermenigvuldigd, dan hadden wij in plaats van (5) gekregen

$$\frac{ln\Delta S e^4 \mathfrak{E}^2}{6\pi c^4 m^2}$$

en in plaats van (6)

$$k' = \frac{lne^4}{6\pi c^4 m^2}.$$

De verhouding

$$\frac{k}{k'} = \frac{11}{10} n\Delta S,$$

hangt, zooals te verwachten was, op eenvoudige wijze samen met het aantal electronen $n\Delta S$ die in eene werkzame laag liggen.

Daar de massa m van een electron bepaald wordt door

$$m = \frac{e^2}{6\pi c^2 R}$$

kan men voor (6) ook schrijven

$$k = \frac{33}{5} \pi n^2 l \Delta S R^2.$$

Om nu, zonder te overdrijven, een schatting te maken, nemen wij aan dat de afmetingen van het verstrooiende lichaam van de orde van grootte van een centimeter zijn, zoodat $l = 1$ en $S = 1$ kan

gesteld worden, verder dat de dikte der primaire golf gelijk is aan de middellijn van een electron en eindelijk dat elk luchtmolekuul slechts één electron bevat. Dan is het aantal electronen per cm³ (bij 18° C. en 76 cm. druk) $n = 2{,}6 \,.\, 10^{19}$ en daar $R = 1{,}5 \,.\, 10^{-13}$ cm is, vindt men voor het aantal electronen in de werkzame laag $7{,}8 \,.\, 10^{4}$, zoodat $\frac{k}{k'}$ zeer groot wordt. Wat het getal k betreft, dit wordt ongeveer 95, een uitkomst die natuurlijk wil zeggen dat de primaire stralen de onderstelde luchtmassa van 1 cm³ niet zouden kunnen doordringen, maar al spoedig geheel verstrooid zouden zijn.

Wij zouden nog meer reden hebben om hiertoe te besluiten, zoo wij in de gemaakte onderstellingen eenige voor de hand liggende wijzigingen brachten. Het getal k zou nl. nòg grooter worden wanneer wij aannamen dat elk molekuul meer dan één electron bevat, zoo wij de doorsnede S grooter maakten of aan de primaire golf een grootere dikte toekenden. Wat dit laatste betreft, moge eraan herinnerd worden, dat WIEN tot de waarde 10^{-10} cm is gekomen, HAGA en WIND tot 10^{-8}, SOMMERFELD tot 10^{-9}. Met zulke waarden van Δ zou het aantal electronen in de werkzame laag aanmerkelijk grooter worden dan met de boven aangenomen waarde 3.10^{-13} en het getal k waardoor de intensiteit der verstrooiing bepaald wordt, zou in dezelfde mate toenemen.

§ 4. Eindelijk moet nog op eene andere omstandigheid de aandacht worden gevestigd. Wij hebben tot nog toe slechts van één primaire golf gesproken. Maar in werkelijkheid volgen vele zulke golven elkaar snel op, en komen in het verwijderde punt P de evenwichtsverstoringen samen, die van een aantal, aan die golven beantwoordende, onderling evenwijdige werkzame lagen afkomstig zijn. Volgens de onderstelling I' zouden nu, daar men zich mag voorstellen dat de verschillende kathodestraaldeeltjes op dezelfde wijze tot rust komen, de electronen in de verschillende werkzame lagen alle op hetzelfde oogenblik een gelijkgerichte electrische kracht in P teweegbrengen, wat op nieuw tot een aanmerkelijke versterking der secundaire stralen, in vergelijking met de primaire, aanleiding zou geven.

Om te beoordeelen hoe ver dit zou gaan, zou men moeten weten hoe groot het aantal electronen is, dat per tijdseenheid tegen de antikathode botst, en dat ik ν zal noemen. WIEN heeft bij proeven waardoor hij de gezamenlijke energie der kathodestralen bepaalde, terwijl hij ook hun snelheid kende, daarvoor gevonden $\nu = 7.10^{14}$. Daaruit zou volgen dat er per seconde evenveel primaire golven

ontstaan en deze zouden dus op een afstand $\frac{c}{v} = 4.10^{-5}$ cm van elkaar liggen. Daar dit aanmerkelijk grooter is dan zelfs de grootste waarde van Δ waarvan boven sprake was, zal men mogen aannemen dat de primaire golven nog geheel buiten elkaar liggen.

Ditzelfde moet dan ook van de verschillende werkzame lagen gelden. Voor den afstand daarvan vindt men gemakkelijk

$$\frac{c}{2\, r \sin \frac{1}{2} \vartheta}$$

zoodat er, als ϑ niet zeer klein is, op een afstand van 1 cm inderdaad zeer vele werkzame lagen voorkomen. De berekening van het getal k moet nu iets anders worden ingekleed. De electrische kracht $\mathfrak{E}'$ waarvan in § 3 sprake was, wordt n.l. vermenigvuldigd met

$$\frac{2\, l\, r \sin \frac{1}{2} \vartheta}{c},$$

het aantal werkzame lagen. Dit geeft

$$\mathfrak{E}' = \frac{l r n \Delta S e^2 \mathfrak{E}}{4 \pi c^2 m r} \sqrt{\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta}$$

en voor den energiestroom per tijdseenheid door het element $d\sigma$

$$\frac{l^2 r^2 n^2 \Delta^2 S^2 e^4 \mathfrak{E}^2}{16 \pi^2 c\, m^2 r^2} (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta) d\sigma.$$

Ten slotte wordt de geheele energie der secundaire stralen per tijdseenheid

$$\frac{l^2 r^2 n^2 \Delta^2 S^2 e^4 \mathfrak{E}^2}{6 \pi c^3 m^2}.$$

en deelt men dit door de invallende energie

$$v \mathfrak{E}^2 S \Delta,$$

dan vindt men voor het gezochte verhoudingsgetal

$$k = \frac{l^2 r n^2 \Delta S e^4}{6 \pi c^5 m^2},$$

wat zich van de vroegere waarde (6) door den factor

$$\frac{10}{11} \frac{l r}{c},$$

volgens het boven gezegde een groot getal, onderscheidt.

§ 5. Uit deze beschouwingen blijkt dat de onderstelling I' tot verschillende gevolgtrekkingen leidt, die in tegenspraak met de erva-

ring zijn. Niet alleen zou de verstrooiing veel meer bedragen dan in werkelijkheid het geval is, maar de intensiteit der secundaire stralen zou evenredig zijn met de tweede macht van het aantal verstrooiende molekulen, terwijl zij, voor zoover men weet, van de eerste macht daarvan afhangt. Bovendien zou het kortstondige der evenwichtsverstoringen dat kenmerkend is voor de primaire stralen, in de secundaire geheel verdwenen zijn. De evenwichtsverstoring in deze laatste zou zich, ook al was er maar één primaire golf, over den door (4) bepaalden tijd uitstrekken, en zij zou (met toevallige wisselingen) aanhoudend bestaan, als een groot aantal primaire golven op elkaar volgen.

Het behoeft geen betoog dat men tot dergelijke besluiten ook zou komen als men van de onderstelling (*I*) uitging. De versterking der secundaire stralen die het gevolg is van de superpositie der van verschillende electronen afkomstige golven moet ook dan nog bestaan, al is het misschien in iets mindere mate dan boven werd berekend, wanneer in de dikte der primaire golf de electrische kracht wel is waar in alle punten dezelfde richting, maar niet meer dezelfde grootte heeft.

Aan de onaannemelijke gevolgtrekkingen waarop hier gewezen werd, kan men, naar het mij voorkomt, slechts ontkomen door aan te nemen dat langs de dikte eener golf de electrische kracht niet overal dezelfde richting heeft, en wel met zoodanige sterkte in de eene richting en de andere, dat de gemiddelde waarde 0 is.

Om dit aan te toonen kan de volgende beschouwing dienen, die tevens kan strekken om het boven gezegde verder op te helderen.

Wij vatten de dunne golven W der primaire stralen in het oog en de golven W' die daaruit door de werking der afzonderlijke electronen in het verstrooiende lichaam ontstaan, en alle te zamen de secundaire stralen samenstellen.

Bij de vroeger gemaakte onderstellingen kunnen de golven W nabij het lichaam M en eveneens de golven W' nabij het punt P als plat beschouwd worden; de eerste staan loodrecht op de lijn OA, de laatste loodrecht op AP. Wij kunnen aannemen dat alle golven W en W' dezelfde dikte Δ hebben en dat in alle de electrische kracht op dezelfde wijze verdeeld is. Terwijl nu echter de primaire golven geheel buiten elkaar liggen, vallen zeer vele secundaire golven samen. Is nl. $N = nlS$ het aantal electronen in het lichaam, dan ontstaan uit één invallende golf

$$nlS$$

secundaire, die op de lijn AP een afstand l beslaan, terwijl de som hunner dikten $l' = nlS\Delta$ is. De verhouding

$$\frac{\lambda}{l} = nS\Delta$$

is gelijk aan het vroeger beschouwde aantal electronen in een werkzame laag en dus, zooals wij reeds weten, een zeer groot getal. Daar dus de gezamenlijke dikte der golven W' veel grooter is dan het deel van AP dat zij beslaan, moeten noodzakelijk een zeer groot aantal dezer golven elkaar bedekken. In nog meerdere mate geldt dit besluit, als men de golven W' beschouwt, die niet uit één maar uit alle primaire golven ontstaan.

§ 6. Wij beschouwen nu de energie op zeker oogenblik aanwezig binnen een nabij het punt P gelegen cilinder C, waarvan grond- en bovenvlak loodrecht op de lijn AP staan. Daarbij nemen wij aan dat deze vlakken de grootte 1 hebben en dat de cilinder de eenheid van lengte heeft. Laat k het aantal golven W' zijn, waarvan het voorvlak, d. i. het van A afgekeerde zijvlak, binnen C ligt, en laat in een bepaald punt van AP binnen den cilinder $E_1, E_2, \ldots E_k$ de volgens een vaste, loodrecht op AP staande richting h ontbondenen der electrische kracht zijn, die bij de k golven behooren; wel te verstaan zijn van al deze grootheden alleen die van 0 verschillend, welke behooren tot de golven binnen welke het beschouwde punt ligt. Als nu ds een element van de lijn AP is, dan vindt men voor het gezochte arbeidsvermogen, voor zoover het bij de richting h der electrische kracht behoort,

$$U = \int (E_1^2 + E_2^2 + \ldots + E_k^2) ds \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarbij de integratie over de lengte-eenheid moet worden uitgestrekt. Deze waarde bestaat nu uit twee deelen, waarvan het eene

$$U_1 = \int (E_1^2 + E_2^2 + \ldots + E_k^2) ds$$

niet anders is dan de som van de waarden die de energie voor elke golf W' op zich zelf heeft, terwijl het tweede deel U_2, dat van de dubbele producten in de ontwikkeling van (7) afkomstig is, aan het over elkaar vallen der golven is toe te schrijven.

Wij kunnen nu, als twee golven elkaar voor een deel bedekken, de golf W'_κ onderscheiden, die in de voortplanting van A af het verst is gevorderd, en de golf W'_λ, die het minst gevorderd is. Den afstand η der voorvlakken van de beide golven kunnen wij den voorsprong noemen, dien W'_κ op W'_λ heeft.

Duiden wij nu nog met ξ den afstand van een punt binnen een golf tot haar voorvlak aan, en met $f(\xi)$ de electrische kracht der golf in dat punt, welke kracht in alle golven dezelfde functie van

ξ is, dan vinden wij gemakkelijk voor het deel van U_2 dat bij $W'_\varkappa$ en W'_λ behoort,

$$U_{\varkappa,\lambda} = 2\int_0^\Delta f(\xi)\, f(\xi-\eta)\, d\eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en wij vinden

$$U_2 = \sum_\varkappa \sum_\lambda U_{\varkappa,\lambda},$$

waarin eerst een bepaalde golf $W'_\varkappa$ gecombineerd wordt met alle golven W'_λ die er gedeeltelijk mee samenvallen en die minder ver gevorderd zijn dan $W'_\varkappa$ zelf, terwijl vervolgens over alle golven $W'_\varkappa$ gesommeerd wordt.

In de alleszins gerechtvaardigde onderstelling dat de voorvlakken der golven W' zonder eenige regelmaat over de lijn AP verdeeld zijn, kunnen wij gemakkelijk aangeven met hoeveel golven W'_λ gemiddeld genomen een bepaalde golf $W'_\varkappa$ op zoodanige wijze samenvalt, dat de voorsprong van $W'_\varkappa$ op W'_λ tusschen η en $\eta+d\eta$ ligt. Immers, dit vereischt dat het voorvlak van W'_λ een element $d\eta$ van de lijn AP snijdt, en daar er $k-1$ golven $W'_\varkappa$ op de lengte-eenheid voorkomen, is het gezochte aantal $(k-1)\, d\eta$, waarvoor wij, omdat k zeer groot is, mogen schrijven $k d\eta$.

Het samenvallen van $W'_\varkappa$ met andere golven, zóó dat de voorsprong tusschen de genoemde grenzen ligt, levert dus voor U_2 de bijdrage

$$k U_{\varkappa,\lambda}\, d\eta$$

op, en daar η van 0 tot Δ kan veranderen, vindt men voor de gemiddelde waarde van

$$\sum_\varkappa U_{\varkappa,\lambda}$$

$$k\int_0^\Delta U_{\varkappa,\lambda}\, d\eta.$$

Hieruit wordt U_2 gevonden, als men met k, het aantal der golven $W'_\varkappa$, vermenigvuldigt. Dus, als men (8) in aanmerking neemt,

$$U_2 = 2k^2 \int_0^\Delta d\eta \int_\eta^\Delta f(\xi)\, f(\xi-\eta)\, d\xi,$$

of, als men de volgorde der integraties omkeert,

$$U_2 = 2k^2 \int_0^\Delta \int_0^\xi f(\xi)\, f(\xi-\eta)\, d\xi\, d\eta.$$

Voert men bij de eerste integratie

$$\xi - \eta = \zeta$$

als nieuwe veranderlijke in, dan komt er

$$U_2 = 2 k^2 \int_0^{\Delta} \int_0^{\xi} f(\xi) f(\zeta) \, d\xi \, d\zeta,$$

waarvoor, zooals men gemakkelijk inziet, kan geschreven worden

$$U_2 = k^2 \int_0^{\Delta} \int_0^{\Delta} f(\xi) f(\zeta) \, d\xi \, d\zeta = k^2 \left(\int_0^{\Delta} f(\xi) \, d\xi \right)^2.$$

Stelt men nu den eisch dat de intensiteit der secundaire stralen evenredig zal worden met de eerste macht van het aantal verstrooiende deeltjes en dat de versterking die uit het over elkaar vallen der secundaire golven voortvloeide, niet zal bestaan, dan moet $U_2 = 0$ zijn, en daarvoor is noodig dat in elke secundaire golf

$$\int_0^{\Delta} f(\xi) \, d\xi = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

is, d. w. z. dat de gemiddelde waarde van $\mathfrak{E}$ nul is, wat minstens ééne wisseling in de richting der electrische kracht vereischt. Ook voor de primaire golven moet dan hetzelfde gelden.

Maakt men deze onderstelling, dan is er geen bezwaar meer tegen de berekening van het aantal electronen, waarvan in § 2 sprake was, en wordt ook de overeenstemming in eigenschappen tusschen de primaire en de secundaire stralen weer begrijpelijk. De bijzondere eigenschappen der primaire golven moeten nl. bepaald worden door de dikte en door de wijze, waarop de electrische kracht binnen de golf van punt tot punt verandert. Deze omstandigheden blijven in de secundaire golven onveranderd en men kan zich wel voorstellen dat zij de door deze golven uitgeoefende werkingen bepalen, dat namelijk deze werkingen niet gewijzigd worden door het over elkaar vallen der golven, evenmin als de resulteerende energie daardoor wordt veranderd.

§ 7. De betrekking (9) waartoe wij gekomen zijn, schijnt op het eerste gezicht moeilijk vereenigbaar met hetgeen wij van het ontstaan der Röntgen-stralen weten. Hoe ingewikkeld ook de beweging van een kathodestraaldeeltje bij de botsing tegen de antikathode moge zijn, en welke bewegingen van andere electronen misschien bij die botsing mogen ontstaan, het ligt voor de hand, te denken dat het verdwijnen der aanvankelijke snelheid een voorname rol moet spelen, en dat dus de electrische kracht in de opgewekte golven, al

wisselt zij misschien in richting, toch in hoofdzaak dezelfde richting moet hebben als bij een rechtlijnig remmen van het kathodestraaldeeltje het geval zou zijn; de gemiddelde electrische kracht zou dan niet, zooals (9) verlangt, 0 kunnen zijn.

Hieromtrent kan het volgende worden opgemerkt. Hoe de electrische kracht in de golf ook verdeeld moge zijn, welke functie $F(\xi)$ zij ook is van den afstand ξ tot het voorvlak, men kan altijd stellen

$$F(\xi) = \overline{F(\xi)} + f(\xi), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin de eerste term in het tweede lid de middelwaarde

$$\overline{F(\xi)} = \frac{1}{\Delta}\int_0^{\Delta} F(\xi)\, d\xi$$

voorstelt.

De golf kan nu worden opgevat als te bestaan uit twee op elkaar gesuperponeerde die aan de beide termen in (10) beantwoorden. Daar nu $\overline{F(\xi)}$ over de geheele dikte der golf hetzelfde is, zal de daaraan beantwoordende evenwichtsverstoring in hooge mate door de ponderabele materie verstrooid worden. Het kan zijn dat dientengevolge uit de RÖNTGEN-stralen waarmede wij experimenteeren, die reeds het glas der buis en een afstand in de lucht doorloopen hebben, die eerste evenwichtsverstoring zoo goed als verdwenen is, zoodat men alleen nog te doen heeft met die, welke aan den laatsten term van (10) beantwoordt, en die klaarblijkelijk aan de voorwaarde (9) voldoet.

Mikrologie. — De Heer BEIJERINCK doet een mededeeling: „*Over de samenstelling der tyrosinase uit twee enzymen*".

Het produkt van de werking der tyrosinase op de tyrosine wordt gewoonlijk melanine genoemd, waarvan de kleur pikzwart kan zijn maar dat bij de proeven ook kan voorkomen in allerlei nuancen tusschen licht blond, zuiver rood, bruin rood, sepia en zwart. Deze kleurstoffen zijn van buitengewone stabiliteit en verdragen verhitting met sterke alkaliën en sterk zwavelzuur, waarbij het zwart eenigszins naar het bruin overslaat maar in hoofdzaak onveranderd blijft. Zelfs met matig geconcentreerd salpeterzuur gekookt blijven de melaninen bijna onveranderd. Men neemt aan dat de kleurstoffen van de haren en de huid van hoogere dieren met deze lichamen samen hangen en uit tyrosine ontstaan.

Melaninevorming door symbiose van een Actinomyces met een bakterie.

Indien men een kultuurplaat vervaardigt van de samenstelling:

gedistilleerd water, 2 % agar, 0,1 % tyrosine (opgelost in enkele droppels natriumcarbonaat) en 0,02% K_2HPO_4, daarop enkele centigrammen tuingrond uitstrooit en bij 30° C. bewaart, ontwikkelen zich na twee of drie dagen honderde of duizende polletjes van *Actinomyces* (*Streptothrix*) of straalzwam. Hierbij doet de tyrosine tegelijk dienst als koolstof en als stikstofbron; maar ook de agar zelve wordt, hoewel moeielijk, door deze mikroben aangetast en als voedsel gebruikt, hetgeen niet kan bevreemden, wanneer men weet dat vele straalzwammen zelfs van cellulose als koolstofbron kunnen leven.

De gewone aardbakteriën ontwikkelen zich op de tyrosineplaat niet of zeer weinig en kunnen daarom in de gegeven omstandigheden de straalzwammen, die altijd langzaam groeien, niet overwoekeren, zooals dit op betere voedingsbodems, bijv. op bouillonagar steeds het geval is, ten gevolge waarvan daarop maar zelden straalzwammen gezien worden.

Daar de fijne draadjes van dit geslacht diep in de agar dringen, kan men de platen, door afwasschen, van de bakteriënkolonies en den aanhangenden grond bevrijden en dan daarin bij doorvallend licht de straalzwampolletjes tellen. Hun aantal is in humus en humusrijken grond verbazend groot. Kunnen zij zich vrij uitbreiden op kultuurplaten, die slechts arm aan voedsel zijn, dan is hun groei onbegrensd, waarbij zij uitgebreide pollen van een of meer decimeters oppervlak voortbrengen, meestal met prachtige ringen, van mycelium, die afwisselend wel en geen sporen dragen. Deze ringen zijn onafhankelijk van het licht en wijzen op een periodiciteit in de voeding, die nog niet geheel verklaard is.

Bij eenigszins omvangrijke kultuurproeven kan men met vrij groote zekerheid verwachten in de beschreven omstandigheden op sommige plaatsen bruinroode op andere pikzwarte vlekken te zien ontstaan. De bruine vlekken zijn het gevolg van de oxydeerende werking van sommige gewone aardbakteriën, die uit tyrosine een rood of bruinrood pigment voortbrengen; de zwarte daarentegen, waarmede wij ons hier nader zullen bezighouden ontstaan op geheel andere wijze.

In of nabij het centrum dezer zwarte vlekken ligt steeds een *Actinomyces* kolonie. Maakt men daarvan afstrijkingen op nieuwe kultuurplaten van de beschreven samenstelling, om een zuivere kultuur te verkrijgen, dan komt men tot de verrassende uitkomst, dat het betrokken organisme wel krachtig van de tyrosine kan groeien, maar daaruit volstrekt geen pigment voortbrengt. Een nauwkeuriger onderzoek leert dan verder, dat de zwarte *Actinomyces* polletjes onder een uiterst dun, glasachtig doorzichtig laagje eener

fijne staafbakterie zitten. Dit laagje bedekt als een korst de pikzwarte *Actinomyces* polletjes en verhindert deze sporen voort te brengen, dat wel geschiedt op die deelen van het fijne mycelium, die zich buiten de bakteriën-bedekking ontwikkelen. Brengt men uit het bakteriënlaagje de bakterie in reinkultuur, dat gemakkelijk op vleeschbouillon gelatine- of vleeschbouillon agarplaten kan geschieden, dan blijkt dit een uiterst fijn, polairciliaat staafje te zijn, dat geen sporen vormt en kultuurgelatine sterk vervloeit. Bij afstrijking der reinkultuur op een tyrosineplaat, blijkt daarin volstrekt geen of bijna geen melanine te ontstaan in welk opzicht deze bakterie met de *Actinomyces* overeenkomt.

Het is dus duidelijk, dat men hier te doen moet hebben met een geval van pigmentvorming, berustende op de symbiose van de twee genoemde organismen. De ondervinding leert, dat deze onderstelling juist is: door hun combinatie op een nieuwe tyrosineplaat af te strijken verkrijgt men prachtige zwarte vlekken van willekeurige uitgebreidheid. Daar beide soorten op betere kultuurbodems, bijv. op bouillon-agar, zooals gezegd goed kultiveerbaar zijn, is de proefneming, als men maar eenmaal de eerste isoleering heeft uitgevoerd, gemakkelijk en werkelijk beloonend.

Een verbetering kan daarin nog gebracht worden, door in de kultuurplaten behalve tyrosine een betere koolstofbron te brengen, waarvoor vooral glukose en pepton geschikt bleken te zijn. Daarentegen was toevoeging van een ammoniakzout of van salpeter zonder gevolg.

Ten einde vast te stellen, welk van de beide organismen de eigenlijke oorzaak der melaninevorming is, werd de volgende proef genomen.

Op een agar-tyrosineplaat van de beschreven samenstelling werden naast, maar op eenigen afstand van elkander, streepen getrokken van beide organismen, op zoodanige wijze, dat daartusschen eenige millimeters ruimte overbleef. Het resultaat was niet twijfelachtig: na eenige dagen waren de *Actinomyces*-streepen wel krachtig ontwikkeld en geheel met sneeuwwitte sporen bedekt, maar overigens volkomen kleurloos. Daarentegen waren de bakteriënstreepen, die zich tot een dun, moeilijk waarneembaar, doorzichtig laagje hadden ontwikkeld, overal, waar zij zich in de nabijheid van *Actinomyces* bevonden, pikzwart geworden. Blijkbaar geschiedt dus het volgende: *Actinomyces* ontleedt de tyrosine, en brengt daaruit een kleurloos chromogeen voort, dat door de bakterie in melanine wordt omgezet en gemakkelijk door de agar moet kunnen diffundeeren, zonder zich spontaan aan de lucht te oxydeeren.

Uit het voorgaande is het duidelijk dat het vinden in tuingrond zoowel van de *Actinomyces* als van de bacterie afhankelijk is van

het voorkomen van kiemen der beide soorten in elkanders onmiddellijke nabijheid. Om deze kans te verbeteren heb ik getracht eerst op geschikte agarplaten de te onderzoeken *Actinomyces* tot ontwikkeling te brengen en deze dan later met een tyrosine oplossing te begieten, waarin de melaninebakterie in een zoo groot aantal was opgeschud, dat deze zich overal op de plaat kon afzetten nadat de tyrosine er in getrokken was.

Daar de verschillende soorten van *Actinomyces* zeer krachtige, polyphage mikroben zijn, die vooral in verdunde voedingsmedien zich naast de gewone bakteriën ontwikkelen, kan men voor het eerste gedeelte dezer proef de meest verschillende voedselsoorten gebruiken.

Zoo werd op een agarplaat, die alleen wat kaliumfosfaat en chloorammonium bevatte een weinig droge inuline, die met enkele decigrammen tuingrond gemengd was, gestrooid. De zich spoedig daarop ontwikkelende flora werd onder een waterstraal afgespoeld, waarmede de los aanhangende bakteriënkoloniën en tevens de niet ontlede inuline werd verwijderd. De agarplaat was daardoor weder helder geworden maar bevatte nu in het oppervlak vele honderde *Actinomyces* koloniën, die bij het afwasschen met het water niet weggespoeld kunnen worden, omdat zij diep in de agar zijn ingedrongen. Na overgieting daarvan met een weinig tyrosine-oplossing, waarin de melanine bakterie gesuspendeerd was, en vernieuwde kultuur gedurende eenige dagen bij 30°C., vormden zich om een zestal *Actinomyces* koloniën zwarte melanine-vlekken, zoodat deze soort vrij algemeen in den grond moet voorkomen.

Zeer gemakkelijk kan de *Actinomyces* der tyrosine geïsoleerd worden uit de wortels van den iep (*Ulmus campestris*), in wier afgestorven peridermcellen, zooals ik vroeger heb bewezen, een rijke, bijna zuivere *Actinomyces* flora voorkomt. Daartoe worden eenige haarwortels eerst goed afgewasschen ter verwijdering van den aanhangenden grond, en fijn gewreven in een mortier. De zoo verkregen bruine pap wordt met water verdund, met de tyrosinebakterie gemengd[1]) en dan op een tyrosineagarplaat van de beschreven samenstelling uitgestreken. Na enkele dagen ontwikkelen zich bij 30° C. talrijke *Actinomyces* koloniën, waaronder vele pikzwarte.

Hier wensch ik er nog op te wijzen, dat de beide organismen op pepton- of bouillonhoudende kultuurgronden geen pigment voortbrengen, noch ieder alleen, noch in vereeniging. Hieruit kan echter nog niet worden besloten, dat bij hun kultuur uit pepton dus ook geen tyrosine zou kunnen ontstaan. De gevolgtrekking is echter ge-

[1]) De tyrosine bakterie komt echter ook in groot getal op de iepwortels voor.

oorloofd, dat, wanneer bij de splitsing van het pepton in dit geval werkelijk tyrosine wordt gevormd, dit lichaam op andere wijze wordt geoxydeerd dan tot melanine.

Dat onze *Actinomyces* tot een andere soort moet behooren dan de zóo algemeen in onze omgeving voorkomende *Actinomyces chromogenes* is duidelijk. Deze laatste toch is gekenmerkt door de voortbrenging van een donkerbruin pigment uit pepton (maar niet uit tyrosine) waarin, zooals ik vroeger heb aangetoond, onder zekere omstandigheden chinon kan worden gevonden. [1])

Verschillende andere *Actinomyces* soorten brengen blauwe, roode en gele pigmenten voort, waarbij zij, wat het blauwe en roode pigment betreft, begunstigd worden door de gelijktijdige aanwezigheid van zekere varieteiten van hooibakteriën. Niet tyrosine maar glukose en nitraten vormen echter in dit geval het chromogene voedsel, zoodat de symbiose dan blijkbaar met geheel andere faktoren gepaard gaat dan bij de melanine vorming uit tyrosine.

Tot nu toe is het mij nog niet gelukt in vloeistofkulturen met behulp van *Actinomyces* door symbiose melanine in eenigszins belangrijke hoeveelheid voort te brengen, hetgeen niet te voorzien was, daar dit geslacht in de modder van sloten en grachten even algemeen is als in tuingrond. Bij enkele op de boven beschreven wijze genomen proeven om door latere overgieting met tyrosine, van met grachtmodder verkregen *Actinomyces* platen onze soort te herkennen, gaven echter geen resultaat, zoodat het schijnt, dat dit organisme een echte landbewoner is.

Dat de pigmentvorming in dit geval moeielijk in vloeistofkulturen geschiedt, terwijl *Microspira tyrosinatica*, die ik bij een vroegere gelegenheid beschreven heb [2]) daarin even gemakkelijk kleurstof voortbrengt als op vaste kultuurbodems, hangt wellicht samen met de algemeene eigenschap van *Actinomyces* in vloeibare medien slechts langzaam te groeien, vermoedelijk wegens de lage spanning van de opgeloste zuurstof. *Microspira* daarentegen is als echte waterbewoner blijkbaar aan die lage zuurstofspanning beter geadapteerd.

De theorie van de melanine vorming.

In de physiologische chemie [3]) heerscht de opvatting, dat bij de tyrosinasereaktie uit de tyrosine eerst homogentisinzuur, ammoniak en koolzuur ontstaan volgens de formule

[1]) Centralbl. f. Bakter. 2te Abt. Bd. 6, S. 2 1900. Archives Néérl. 1900, p. 327.

[2]) Verslag d. Kon. Akad. v. Wetensch. v. 25 Febr. 1911, p. 1092.

[3]) Czapek, Biochemie der Pflanzen. Bd. 2. Pag. 462 en 478, 1905 en Abderhalden, Physiologische Chemie. Pag. 362, 366, 1909, waar de literatuur wordt opgegeven.

$$C_9H_{11}NO_3 + O_3 = C_8H_8O_4 + NH_3 + CO_2$$

Tyrosine Homogentisinezuur

terwijl eerst daarna, door een nieuwe oxydatie, het homogentisinzuur in melanine zou worden omgezet.

Dit kan zooals men ziet een goede verklaring van de symbiose proef geven, indien verondersteld wordt, dat de *Actinomyces* uit de tyrosine homogentisinzuur vormt en de symbiotische bakterie dit zuur tot melanine oxydeert. Neemt men aan, dat beide processen door afzonderlijke enzymen bewerkt worden, dan kan deze opvatting de „twee enzymentheorie" der melaninevorming genoemd worden.

Ten einde meerdere zekerheid te verkrijgen aangaande de juistheid dezer onderstelling deed ik eenige proeven met het natronzout van het homogentisinzuur ($C_8H_8O_4$) en vergeleek daarmede de omzettingen van het kalk- en natronzout van het gentisinzuur ($C_7H_6O_4$). Beide lichamen had ik te danken aan het Chemisch Laboratorium der Technische Hoogeschool, het homogentisinzuur als loodzout, dat ik in het natronzout omzette en het gentisinzuur in vrijen toestand. Beide gedragen zich tegenover mikroben op overeenkomstige wijze, maar het gentisinzuur schijnt het moeilijkst te oxydeeren.

Bij het maken der neutrale of zwak-alkalische agarplaten met deze stoffen, waarop de oxydeerende mikroben gekultiveerd zullen worden, deed zich de moeilijkheid gevoelen, dat bij de verwarming reeds aan de lucht een bruine verkleuring plaats vindt, die echter na afkoeling tot stilstand komt. Intusschen kon met zekerheid worden vastgesteld, dat overeenkomstig de verwachting de *Actinomyces* daarop geen verdere verkleuring, de symbiotische bakterie daarentegen een sterke bruine kleuring veroorzaakt, die ten slotte in pikzwart kan overgaan. Daar deze bakterie evenwel bij het groeien alkali voortbrengt, kon het nog twijfelachtig schijnen of dit alkali de oorzaak der versterkte pigmentvorming was of dat daarbij een door de bakterie gevormd oxydeerend enzym is betrokken. Door voorzichtig neutraliseeren kan echter tot het bestaan van een oxydase besloten worden, die tot op betrekkelijk grooten afstand van de bakteriën kolonien in de agar diffundeert. Dit is afwijkend van wat men bij de oxydasen der hoogere planten waarneemt, die slechts tot op kleinen afstand diffundeeren. Het is duidelijk dat het aldus gevonden enzym homogentisinase zou kunnen genoemd worden. Het zal echter straks blijken, dat het ook in hoogere planten voorkomt en dus een gewone, wellicht met de laccase overeenkomende oxydase is.

De vroeger beschreven *Microspira tyrosinatica* (l.c.), die in de zee en in rioolwater voorkomt, oxydeert zonder tusschenkomst van eenig ander organisme de tyrosine direct tot melanine. Dat dit geschiedt

door een krachtig werkende tyrosinase, laat zich, wat den in zee levenden vorm betreft, gemakkelijk aantoonen, daar de met chloroform gedoode bakterie nog sterke melanine vorming uit tyrosine kan veroorzaken. Ik acht het thans bewezen, dat ook in dit geval de tyrosinase uit twee enzymen bestaat, daar het mogelijk is met *Microspira* ook het homogentisinzuur tot een donker pigment te oxydeeren.

Ten einde vast te stellen hoe zich in dit opzicht de tyrosinase der hoogere planten verhoudt, liet ik krachtige tyrosinase preparaten ontleend van den aardappel, de beetwortel en aan het melksap van *Euphorbia Lathyris*, [1]) die tyrosine oplossingen spoedig diep zwart kleuren, op homogentisinzure zouten inwerken. Vooral het melksap van *Euphorbia Lathyris* [2]), is voor deze proeven aan te bevelen, daar men dit altijd uit de levende plant kan laten druppelen, die zeer goed in den tuin overwintert. Een enkele droppel van dit melksap op een agar-tyrosineplaat gebracht, vormt daarop bij 30° à 50° C. reeds na weinige uren een diep zwarte melaninevlek. Maar ook het homogentisinzure zout blijkt daardoor met groote snelheid geoxydeerd te kunnen worden. Voor de uitvoering der proef gebruikte ik een agarplaat van de samenstelling: water, 2 °/₀ agar, 0,25°/₀ homogentisinzure natron, 0,02°/₀ $ClNH_4Cl$ en 0,02°/₀ K_2HPO_4.

Hierop liet ik droppels van het melksap van de *Euphorbia* vallen en streek er bovendien de *Actinomyces* en de symbiose bakterie op af. Bij 30° C. gaven de melksapdroppels reeds na enkele uren diep bruinzwart gekleurde velden, die zich blijkbaar met grooter gemakkelijkheid vormden dan de zwarte velden uit de tyrosine.

Na omstreeks 24 uur begon ook de straalzwam te groeien maar daardoor werd volstrekt geen pigment gevormd, zooals overigens ook te verwachten was. De symbiotische bakterie ontwikkelde zich onder deze omstandigheden niet. Nadat echter aan een overigens gelijken kultuurbodem een weinig vleeschbouillon was toegevoegd, kon de bakterie daarop groeien en oxydeerde het homogentisinzure zout tot melanine. Het staat dus vast, dat ook de tyrosinase van *Euphorbia Lathyris* een mengsel van twee oxydeerende enzymen moet zijn, waarvan het eene, dat tyrosinase kan blijven genoemd worden uit de tyrosine homogentisinzuur, het andere de „homogentisinase" uit het genoemde zuur melanine voortbrengt en dus met de oxydase

---

[1]) Het melksap van *Euphorbia palustris, E. Peplus, E. helioscopia, E. Mysinitis* bevat geen tyrosinase.

[2]) Dit melksap werkt ook zeer fraai op benzidine en α-naftol. Bij de tyrosinaseproeven moet bedacht worden, dat het ook rijk is aan tryptisch enzym, dat uit eiwitachtige stoffen tenslotte tyrosine voortbrengt, zoodat het melksap zich reeds uit zich zelf eenigszins kleurt.

der symbiotische bakterie overeenstemt. Dit enzym zal, zooals gezegd, geen bijzonderen naam behoeven te ontvangen daar, tenminste in dit geval, „homogentisinase" en „laccase" wel identiek zijn.

Ofschoon de twee enzymen-theorie der tyrosinase door het voorgaande als bewezen kan worden beschouwd, moet er nog de aandacht op worden gevestigd, dat bij een wijze van experimenteeren, die eenigszins van de beschrevene afwijkt, het verkregen resultaat met *Euphorbia Lathyris*, zonder duidelijke oorzaak, niet aan het licht komt.

Dit is namelijk het geval wanneer men het melksap dezer plant brengt op agarplaten met het homogentitisinzurezout, waarin tevens, voor de bakterienkultuur, vleeschbouillon is gedaan. Daarbij doet zich dan het zonderlinge feit voor, dat het melksap niet en de bakterie wel werkzaam is. Waarop dit verschil berust is nog niet duidelijk.

Ten slotte moge hier nog vermeld worden, dat het bestaan uit twee enzymen van de tyrosinase der beetwortel ook reeds waarschijnlijk is gemaakt door P. C. van der Wolk (Recherches au sujet de certains processus enzymatiques chez *Beta vulgaris*, Nimègue 1912).

Microbiologie. — De Heer Beijerinck biedt eene mededeeling aan: *„Over het indringen van methyleenblauw in levende cellen na indroging"*.

Het is van algemeene bekendheid, dat methyleenblauw wel in doode niet in levende gistcellen naar binnen dringt, wanneer deze cellen in water verdeeld zijn of in een gistende vloeistof voorkomen en dan met oplossingen van methyleenblauw in aanraking worden gebracht. Zelfs kan men gist, in met genoemde kleurstof donkerblauw gekleurd moutextract dagen lang voortkweeken, zonder dat de cellen zich daarbij in het minst kleuren.

Ook op moutextract agar platen met methyleenblauw ontwikkelen zich kleurlooze kolonien.

Daarop heeft men dan ook een methode gegrond om in levende gist de doode cellen te vinden, die zeer goede resultaten geeft.

Intusschen bestaat er een geval van uitzondering op den regel, dat de zich blauw kleurende cellen dood zijn, welk geval hier nader zal worden besproken.

Bij het onderzoek van gedroogde gist, waarvan zich de meeste cellen met methyleenblauw donker blauw kleurden en slechts weinig procenten ongekleurd bleven, bleek de gistkracht zóó groot te zijn, dat deze niet anders kon verklaard worden dan door aan te nemen, dat de zich blauw kleurende cellen voor het meerendeel hun gistkracht moesten behouden hebben. Dit feit was niet onverwacht,

want het is wel bekend, dat de alkoholfunktie bij het afsterven moeielijker uit de cellen verdwijnt dan de groeikracht. Intusschen leerden telproeven, waarbij eenerzijds het aantal zich met methyleenblauw kleurende cellen, anderzijds het aantal bij plaatkultuur tot kolonien uitgroeiende cellen bepaald werd, dat zich uit sommige droge gistmonsters procentsgewijze veel meer kolonien ontwikkelden dan zich daarin met methyleenblauw *niet* kleurende cellen bevonden. Dit was wèl onverwacht en gaf aanleiding het verschijnsel nauwkeuriger te vervolgen.

Hierbij bleek vooreerst, dat het aantal, zich in een verdunde methyleenblauw-oplossing kleurende cellen afhankelijk is van de wijze, waarop de oplossing der kleurstof met de cellen in aanraking wordt gebracht. Geschiedt dit door de gist in drogen toestand in de methyleenblauwoplossing te brengen, dan kleuren alle cellen zich donkerblauw en kunnen niet van doode gistcellen onderscheiden worden. Bij plaatkultuur kunnen intusschen uit zulke, met methyleenblauw volkomen en gelijkmatig donkerblauw gekleurde monsters, die door ieder, onbekend met den oorsprong, voor dood zouden worden verklaard, een grooter of kleiner aantal kolonien worden verkregen. Ja, in gunstige gevallen bleek het aantal kolonien zelfs 100 % te kunnen bedragen, dat wil dus zeggen, dat alle cellen zich blauw kunnen kleuren en toch tot kolonien uitgroeien.

Dit wordt vooral overtuigend als men de droge cellen vooraf met methyleenblauw kleurt en dit gekleurde materiaal voor uitzaaiing gebruikt; het is dan gemakkelijk de blauwe cellen op de kultuurplaat te herkennen, en de ontkieming daarvan onder het mikroskoop waar te nemen. Men ziet dan meestal eerst de blauwe kleur verdwijnen en dan eerst de knopvorming beginnen. Maar ook vele der later ontkiemende cellen blijven blauw en brengen ongekleurde dochtercellen voort. Nooit zag ik jonge cellen ontstaan, die ook maar het geringste spoor van methyleenblauw uit hun moedercel medenamen.

Laat men daarentegen de gedroogde cellen vooraf in water of in moutextrakt opzwellen en brengt dit doorweekte materiaal in de methyleenblauwoplossing, wat overeenkomt met de gewone wijze, waarop men de kleurreakties van gist pleegt uit te voeren, zoo is het resultaat geheel verschillend. Dan blijkt namelijk slechts een deel der cellen zich te kleuren, welk deel des te kleiner is naarmate de cellen langer in de ongekleurde vloeistof hebben vertoefd. Eenige percenten blijven echter steeds geschikt methyleenblauw op te nemen zonder dat zij hun reproduktievermogen verloren hebben, en het is alsof dit cellen zijn, die zich bijzonder moeilijk laten bevochtigen

Het beste inzicht in deze verhoudingen verkrijgt men door droge

gist te gebruiken, die geheel of bijna geheel vrij van doode cellen is. Kunstmatig verkreeg ik die door de kleincellige variëteit van de persgist, uit krachtige gistingen in bijna neutraal moutextrakt, te centrifugeeren en vlug op filtreerpapier bij omstreeks 20° C. te drogen.

De grootcellige variëteit van de persgist bleek minder goed tegen drogen bestand te zijn dan de kleincellige. Ter verkrijging van de kleincellige variëteit, die rijker aan protoplasma is dan de grootcellige, moet de ruwe persgist voorzichtig eerst bij lage, dan bij hoogere temperatuur, bijv. bij 50° C. gedroogd worden. Deze selektie is echter niet noodig om de methyleenblauwkleuring der droge levende cellen zichtbaar te maken, hiervoor is drogen bij kamer-temperatuur van gewone gist voldoende.

Ik heb evenwel ook in den handel droge gist gevonden, die aan den eisch voldeed van zoo goed als geen doode cellen te bevatten, namelijk de „Konservierte Getreide Brennerei Hefe" der gistfabriek van Helbing te Hamburg, welke mij direkt uit die fabriek werd toegezonden. Dit preparaat wordt in goed sluitende blikken bussen afgeleverd, maar verliest bij het bewaren langzamerhand groei- en gistkracht, zoodat de kwaliteit blijkbaar afhankelijk is van den tijd, die er sinds het fabriceeren verloopen is. Dit blijkt op een overeenkomstige wijze te geschieden als het verloren gaan van het kiemvermogen van zaden, dat afhankelijk is van den vochtigheidstoestand. Ik bezit dan ook andere praeparaten der zelfde fabriek, die zoo goed als geen gistkracht bezitten en bijna geen voor reproductie geschikte cellen bevatten, maar deze zijn niet direkt van de fabriek betrokken en reeds eenige jaren oud.

De merkwaardige eigenschappen der droge gist gaven aanleiding tot de vraag, hoe zich droge zaden tegenover methyleenblauw-oplossingen verhouden. Bij het gebruik van raapzaad (*Brassica Rapa*) bleek na opweeking in oplossingen van 1 pro mille of minder de kleurstof door de zaadhuid heen in de kiem te trekken en deze gedeeltelijk blauw te kleuren. De kiemwortels nemen het gemakkelijkst de kleurstof op, dan volgt een driehoekig veld op de buitenste der beide in de zaadkorrel geplooid liggende zaadlobben. Van dezen driehoek ligt de basis, die zich het eerst en het sterkst kleurt aan den naar het kiemworteltje gekeerden zaadlobrand.

Blijkbaar is de kleurstof het snelst door de mikropile van het zaad naar binnen gedrongen en eerst later ook door de zaadhuid. Met sterkere methyleenblauwoplossingen dan de genoemde gaan de proeven niet veel beter, omdat de kleurstof zich dan zoo zeer in de zaadhuid ophoopt, dat deze zelfs voor water moeielijk doordringbaar

wordt, na 24 uur is de opzwelling der zaden dan nog onvolkomen, maar de ontkieming geschiedt, hoezeer iets later, evengoed. De op de eerste wijze gekleurde kiemen groeien in 24 uur bij 30° C. reeds zoo sterk, dat vele daarbij de zaadhuid verlaten. Worden de gedeeltelijk blauwe kiemen, geheel van de zaadhuid ontdaan, op filtreerpapier tot verdere ontwikkeling gebracht, dan blijken zij hun kiemvermogen onverzwakt behouden te hebben. Wel staan zij langzamerhand een deel van de kleurstof aan het filtreerpapier af, maar vooral in het vegetatiepunt van den kiemwortel en in de zaadlobben blijft deze nog langdurig, n.l. verscheidene dagen aanwezig en verdwijnt eerst door de verdunning, die met den groei gepaard gaat. Gemakkelijk is daarbij te zien hoe de streek dichtbij het vegetatiepunt het snelst, de streek der wortelharen bijna niet meer groeit.

Dat de kleurstof, zonder de cellen te dooden, tot in het binnenste der weefsels is doorgedrongen leeren niet alleen de kiemwortels, maar ook de gekleurde vlekken der zaadlobben, waarvan zelfs de phloeembundels de kleurstof hebben opgenomen.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan: *„Over eenige metrische eigenschappen der biquadratische ruimtekrommen"*.

§ **1.** De quadratische oppervlakken Φ^2 van een bundel snijden den imaginairen bolcirkel γ^2_∞ in de groepen van een involutie van den vierden graad. De rechten r_∞, welke twee punten van een zelfde groep verbinden, omhullen een kromme van de derde klasse. Elke rechte r_∞ is de as van een bundel evenwijdige vlakken, die een bepaald oppervlak Φ^2 volgens cirkels snijden.

Zulk een vlak snijdt de basiskromme ϱ^4 van den bundel (Φ^2) in vier concyclische punten. Hieruit volgt: *de vlakken welke een biquadratische ruimtekromme der eerste soort in vier concyclische punten snijden, omhullen een oneindig ver gelegen kromme der derde klasse.*

§ **2.** Zij l de as van een vlakkenbundel. Elk vlak A snijdt ϱ^4 in vier punten, die door 1, 2, 3, 4 zullen aangewezen worden, terwijl M_k het middelpunt van den cirkel $l\,m\,n$ zal aanduiden. Wij beschouwen de meetkundige plaats der viertallen van punten M, en nemen eerst het bijzondere geval, waarin de punten 1 en 2 vast zijn, l derhalve een bisecante van ϱ^4 is.

Daar de punten M_3 en M_4 (als middelpunten der cirkels 124, 123) in het middelloodvlak Δ van 12 liggen, bestaat de meetkundige

plaats (M) nu uit een in Δ gelegen kromme en uit de meetkundige plaats der punten M_1, M_2. Maar deze bestaat uit twee verschillende krommen, want de punten M_1, M_2 blijven bij wenteling van A om l steeds gescheiden. Samenvallen van deze punten kan toch alleen geschieden als de cirkel 234 samenvalt met den cirkel 134; daar 1 en 2 vaste punten zijn, zouden 1, 2, 3, 4 concyclisch moeten wezen; maar dan behooren de vier punten M_k tot verschillende takken van de meetkundige plaats.

§ 3. De in Δ gelegen kromme der punten M_3, M_4 heeft een *zesvoudig* punt in het midden M_0 van 12, want de bol op 12 als middellijn beschreven, ontmoet ϱ^4 in zes punten. Hieruit volgt, dat de bedoelde kromme van den *achtsten* graad is; we zullen haar door μ^8 aanduiden.

Het oneindig verre vlak Γ bevat de middelpunten van vier cirkels die bepaald worden door de oneindig verre punten van ϱ^4. De overige vier punten, welke Γ_∞ met μ^8 gemeen heeft, zijn afkomstig van twee dubbelpunten, die aldus ontstaan. Als A aan γ^2_∞ raakt, is het raakpunt de pool van de oneindig verre rechte van A ten opzichte van alle in dat vlak gelegen „cirkels"; dus liggen M_3 en M_4 dan in dat raakpunt vereenigd, maar behooren tot verschillende takken.

Door l gaan drie vlakken, welke ieder vier concyclische punten bevatten; in het middelpunt van den overeenkomstigen cirkel 1234 heeft μ^8 telkens een dubbelpunt.

Als men M_3 en M_4 achtereenvolgens aan de punten 4 en 3 toevoegt, dan heeft men een overeenkomst (1,1) tusschen de krommen μ^8 en ϱ^4 verkregen; deze zijn dus van hetzelfde geslacht. Daar de singuliere punten van een kromme van *geslacht een* gelijkwaardig zijn met 20 dubbelpunten, vormen het zesvoudige punt M_0 en de reeds genoemde 5 dubbelpunten de singuliere punten van μ^8. Deze kromme heeft dus den *rang* 16; de vier raaklijnen welke ze door M_0 zendt, zijn afkomstig van de vier raakvlakken van ϱ^4, die men door l kan leggen, en waarin telkens M_3 met M_4 vereenigd is.

§ 4. De meetkundige plaats van M_1 is (evenals die van M_2) een ruimtekromme μ^6; haar snijpunten met Γ_∞ ontstaan uit de oneindig verre punten van ϱ^4 en uit de raakvlakken door l aan γ^2_∞.

Zij heeft blijkbaar *vijf* punten met l gemeen, is dus *rationaal* en heeft den *rang tien*.

De drie krommen μ^8, μ_1^6 en μ_2^6 komen samen in de middelpunten der cirkels gelegen in de drie cyclische vlakken door l. Verder

heeft elk der krommen μ^6 nog een punt met μ^8 gemeen. Immers in het vlak Δ dat in 1 (of in 2) aan ϱ^4 raakt, is M_1 (M_2) tevens een der punten M_3, M_4; want uit 3 1 volgt 124 324, dus M_3 M_1.

§ **5**. Is l een willekeurige rechte, dan liggen de punten M op een *ruimtekromme* μ^{20}. Elk vlak Δ dat ϱ^4 in een oneindig ver punt snijdt, levert drie in verschillende richtingen gelegen punten van Γ, en op γ^2_∞ heeft de kromme *twee viervoudige punten*.

Verder bezit ze *drie viervoudige punten* in de cyclische vlakken, welke door l gaan.

Daar het vlak Δ vier punten M draagt, die bij willekeurigen stand van Δ buiten l liggen, heeft μ^{20} met l *zestien punten* gemeen. Elk der acht raakvlakken van ϱ^4 levert een raakvlak van μ^{20}; deze heeft dus den *rang* 40.

Ze is van het *geslacht een*, want men kan aan elk punt k van ϱ^4 het punt M_k toewijzen. Uit de bekende formules

$$r = m(m-1) - 2(h+D) - 3\beta,$$
$$p = \tfrac{1}{2}(m-1)(m-2) - (h+D+\beta),$$

waarin $r = 40$, $m = 20$, $D = 30$, $p = 1$ is te stellen, vindt men $\beta = 0$, $h = 140$.

De kromme heeft dus geen keerpunten en 140 *schijnbare dubbelpunten*.

§ **6**. Als de punten 1, 2, 3, 4 van ϱ^4 een *orthocentrische groep* vormen, dan snijdt hun vlak Δ alle Φ^2 volgens orthogonale hyperbolen; alle met Δ evenwijdig loopende vlakken leveren dan orthocentrische groepen.

De vlakken die een richtkegel van Φ^2 volgens twee loodrechte ribben snijden, omhullen een kegel van de tweede klasse. Twee concentrische richtkegels bepalen dus vier vlakken, die de overeenkomstige oppervlakken Φ^2, dus alle Φ^2, van den bundel volgens orthogonale hyperbolen snijden. Hieruit volgt: *er zijn vier stelsels evenwijdige vlakken, die ϱ^4 in orthocentrische groepen snijden.*

§ **7**. In een vlak Δ door de rechte l beschouwen wij de *orthocentra* (hoogtepunten) O_k der driehoeken lmn; deze vier punten liggen met de punten 1, 2, 3, 4 op een orthogonale hyperbool, ω^2.

Blijkbaar is ω^2 de doorsnede van Δ met een Φ^2 door ϱ^4; nu kan men door l nog een vlak leggen, dat Φ^2 volgens een orthogonale hyperbool snijdt (§ 6). Elk punt van l ligt dus op twee krommen ω^2, zoodat l dubbelrechte is van de meetkundige plaats der krommen ω^2. *De kromme* (O) *der orthocentra* O_k *ligt bijgevolg op een oppervlak* Ω^4 *met dubbelrechte* l.

Ter bepaling van den graad van (O) merken wij op, dat in een vlak Δ door een der oneindig verre punten van ϱ^4 drie punten O in dezelfde richting oneindig ver liggen, zoodat Γ_∞ *vier drievoudige punten* van (O) bevat. Als Δ den bolcirkel γ^2_∞ aanraakt, wordt het raakpunt l door γ^2_∞ harmonisch gescheiden van elk punt der raaklijn, die dan de oneindig verre rechte van Δ is. Alle hoogtelijnen der driehoeken lmn komen dus in l samen, en l is een *viervoudig punt van* (O). Maar dan is deze kromme van den *graad twintig*.

Als in een vlak Δ twee der punten k samenvallen, dan geschiedt dit tevens met twee der punten O_k. Door l gaan dus *acht* raakvlakken naar ω^{20}, en daar l blijkbaar *zestien* punten van deze kromme bevat, is ω^{20} van den *rang veertig*.

Zij is van het *geslacht een*, want men kan aan elk punt k van ϱ^4 het punt O_k toevoegen.

Uit $p = 1$, $r = 40$, $m = 20$ en $D = 24$ (er zijn twee viervoudige en vier drievoudige punten) vinden wij (§ 5) $\beta = 0$, $h = 146$. De kromme heeft dus 146 *schijnbare dubbelpunten*.

§ **8**. Als l de punten 1 en 2 van ϱ^4 verbindt, dan bestaat de meetkundige plaats der punten O uit drie krommen. Immers, bij wenteling van het vlak Δ blijven de punten O_1 en O_2 steeds gescheiden. Daarentegen behooren O_3 en O_4 tot eenzelfde kromme; het onderscheid tusschen de punten 3 en 4 gaat immers verloren zoodra Δ raakvlak wordt.

Wij kunnen nu den graad der kromme (O_1) als volgt bepalen. Vooreerst gaan we na, hoe vaak de driehoek 234 een rechten hoek in 2 verkrijgt. Daartoe beschouwen wij de kubische kromme ϱ^3_∞, volgens welke ϱ^4 uit 2 op het oneindig verre vlak geprojecteerd wordt. Op elken straal door den doorgang 1_∞ van 21 bepalen wij de punten H_∞ die de projecties van 3 en 4 harmonisch van den bolcirkel γ^2_∞ scheiden. Daar ϱ^3_∞ de poollijn van 1_∞ in drie punten snijdt, wordt 1_∞ drievoudig punt van de kromme (H), en is deze van den vijfden graad. Van haar snijpunten met ϱ^3_∞ liggen drie in 1_∞ en zes op γ^2_∞; de overige zes vormen drie paren doorgangen van onderling loodrechte rechten 23, 24. Door 12 gaan derhalve drie vlakken, waarin de hoek 324 recht is; 2 is bijgevolg *drievoudig punt* der kromme (O_1).

Als de rechte 34 loodrecht is op 12, dan ligt O_1 op 12. Bij wenteling van Δ beschrijft 34 een hyperboloide; met behulp van een doorsnede loodrecht op 12 ziet men terstond, dat er *twee* koorden 34 zijn, die 12 loodrecht snijden.

Op l liggen dus vijf punten O_1; derhalve is (O_1) een *rationale*

kromme van den zesden graad ω_1^6 *met een drievoudig punt.* De rechte l is de bisecante van ω_1^6, welke door het drievoudig punt kan getrokken worden. Verder is $r = 10$, $h = 7$, $\beta = 0$.

Er zijn blijkbaar drie standen van A, waarin de hoek 312 recht wordt; de punten 1 en 2 zijn dus *drievoudig* op de meetkundige plaats der punten O_3, O_4. Hieruit volgt, dat deze een *kromme* ω^8 *met twee drievoudige punten* zal zijn.

Daar 34 viermaal raaklijn wordt, heeft ω^8 den *rang* 16. Blijkbaar is zij van het *geslacht een* (zie § 3). Verder is $D = 8$ (twee dubbelpunten op γ^4), $h = 12$, $\beta = 0$.

Het oppervlak Ω^4 (§ 7), dat de drie krommen ω^8, ω_1^6, ω_2^6 bevat, heeft drievoudige punten in 1 en 2. Immers alle orthogonale hyperbolen gaan door deze punten. Twee dezer hyperbolen bestaan uit de rechte $l = 12$ en een haar loodrecht snijdende koorde 34.

§ **9.** Heeft l slechts het punt 1 met ϱ^4 gemeen, dan bestaat de meetkundige plaats der punten O uit een ω^6, die de punten O_1, en een ω^{14}, die de andere drie punten O bevat; dit volgt terstond uit de beschouwing van de oneindig verre punten.

Onafhankelijk hiervan bepalen wij den graad 14 der laatste kromme door na te gaan, hoe vaak een der punten O op l ligt. De vlakken welke twee elkaar in 1 loodrecht snijdende koorden bevatten, omhullen een *kegel* van de *zesde klasse*; immers de koorde 12 wordt door drie koorden loodrecht gesneden en draagt drie vlakken waarin telkens de koorden 13 en 14 een rechten hoek insluiten (§ 8). Dus wordt de driehoek $1ik$ voor *zes* standen van A rechthoekig in 1, waarbij dan telkens een punt O in 1 ligt.

De koorden van ϱ^4, welke op l rusten, vormen een *regelvlak* van den *vijfden graad* met dubbele richtlijn l. Er zijn dus *vijf* koorden, die l loodrecht snijden, waarbij telkens een punt O op l ligt. Wij vinden dus een ω^{14} met *zesvoudig punt* 1, waardoor nog een *vijfvoudige snijlijn* gaat. Zij is van het *geslacht een*, omdat men het punt O_k aan het punt k van ϱ^4 kan toevoegen. Uit $m = 14$, $D = 25$, $r = 28$ (op l rusten 6 raaklijnen) volgt dan nog $\beta = 0$, $h = 52$.

De kromme ω^6 heeft l tot vijfvoudige snijlijn, is dus *rationaal* en van den *rang tien* ($h = 10$, $\beta = 0$).

Het oppervlak Ω^4 heeft thans een *drievoudig punt* in 1.

§ **10.** Wij beschouwen nog het regelvlak gevormd door de rechten van Euler, $e_k = M_k O_k$, die in de vlakken A liggen.

De krommen μ^{20} en ω^{20} zijn door een overeenkomst (1,1) verbonden. Projecteert men overeenstemmende punten M en O axiaal

uit een rechte a, dan ontstaat in den vlakkenbundel (a) een (20,20). Van de 40 coincidenties liggen er 4 in elk der vlakken door a naar de beide punten l van γ^2_∞; immers elk dier punten is viervoudig punt van μ^{20} en van ω^{20}. In elke der overige coincidenties ligt een rechte e, die op a rust. *Het regelvlak* (e) *is dus van den graad* 32.

We kunnen dit nog nader bevestigen door te letten op de kromme, welke de zwaartepunten Z_k der driehoeken $l\,m\,n$ bevat. Zij gaat driemaal door elk der vier oneindig verre punten van ϱ^4, is dus van den *graad twaalf*. Daar ook deze kromme in (1,1) is met μ^{20}, terwijl Z_k nimmer met M_k samenvalt, levert de boven gevolgde beschouwing voor den graad van ε opnieuw 32.

§ **11**. Door een *biquadratische ruimtekromme der tweede soort*, σ^4, gaat slechts *een* quadratisch oppervlak, Ψ^2. Zij kan beschouwd worden als particele doorsnede van Ψ^2 met het kubisch regelvlak Σ^3, dat gevormd wordt door de bisecanten b van σ^4, welke op de vaste bisecante b_0 rusten. Elk punt van b_0 draagt twee bisecanten b, b', waarvan het verbindingsvlak door de enkelvoudige richtlijn g van Σ^3 gaat.

Op g bepalen de paren b, b' een involutie; haar coincidenties liggen in twee dubbelraakvlakken van σ^4.

Omgekeerd is elke doorsnede van twee dubbelraakvlakken richtlijn g van een Σ^3; immers de bisecanten welke in die vlakken liggen, worden slechts door *een* bisecante b_0 gesneden, en deze is de dubbelrechte van Σ^3 [1]).

Wij gaan het aantal orthogonale paren b, b' bepalen.

Elke ribbe van een richtkegel Δ^3 van Σ^3 wordt door drie ribben loodrecht gesneden; de vlakken der orthogonale paren omhullen dus een kegel der derde klasse. De paren b, b' bepalen op Δ^3 een involutie, en de verbindingsvlakken der paren gaan door de ribbe, welke met g evenwijdig loopt. Hieruit volgt, dat g drie orthogonale paren b, b' draagt [2]).

Daar de rechten g een congruentie vormen, zijn er ω^2 vlakken Ω, welke orthogonale bisecanten b, b' bevatten; die vlakken omhullen

[1]) De rechten g vormen een congruentie (6,3).

[2]) Wordt Σ^3 door de vergelijking

$$(ax + by + cz + d)x^2 = (a'x + b'y + c'z + d')y^2$$

aangewezen, dan heeft men voor een paar rechten b, b' de vergelijkingen

$$y = \pm \lambda x \,,\; ax + by + cz + d = \lambda^2 (a'x + b'y + c'z + d')$$

Voor den loodrechten stand der rechten (λ) en $(-\lambda)$ vindt men zonder moeite de betrekking

$$(c'\lambda^2 - c)^2 (1 - \lambda^2) + (a - a'\lambda^2)^2 - \lambda^2 (b - b'\lambda^2)^2 = 0.$$

Er zijn dus drie orthogonale paren.

dus een oppervlakk ${}^3\Omega$ der derde klasse. De vlakken, die Ψ^2 volgens orthogonale hyperbolen snijden, zijn evenwijdig met de raakvlakken van een kegel der tweede klasse, raken dus aan een oneindig ver gelegen kegelsnede ${}^2\Omega$. Een gemeenschappelijk raakvlak van ${}^3\Omega$ en ${}^2\Omega$ snijdt σ^4 blijkbaar in een orthocentrische groep. *De vlakken der in σ^4 beschreven orthogonale vierhoeken omhullen dus een ontwikkelbaar oppervlak van de zesde klasse.*

§ **12.** Wij beschouwen weer de meetkundige plaats der viertallen van orthocentra in de vlakken Δ door een rechte l. Als Δ een oneindig ver punt van σ^4 bevat, liggen de punten O_1, O_2, O_3 in dezelfde richting oneindig ver, waardoor een oneindig ver *drievoudig* punt ontstaat. Evenals bij ϱ^4 (§ 7) bevat γ^2_∞ twee *viervoudige* punten van (O). Maar Γ_∞ draagt nog twee punten O; deze zijn afkomstig van de beide op l rustende *trisecanten* van σ^4. Als toch in het vlak Δ de punten 1, 2, 3 in een rechte liggen, dan loopen de hoogtelijnen van den afgeplatten driehoek 123 evenwijdig. De vier orthocentra liggen dan op de loodlijn q uit 4 op de trisecante; q is *quadrisecante* der kromme (O). De *graad* van (O) is derhalve 22.

Op l rusten zes raaklijnen van σ^4, dus evenzoovele raaklijnen van ω^{22}; daar l deze kromme blijkbaar in 18 punten snijdt, heeft zij den *rang* 42. Daar zij in *geslacht* met σ^4 moet overeenkomen, terwijl hare singuliere punten met 24 dubbelpunten gelijkwaardig zijn, vindt men met behulp van de meer gebruikte formules $\beta = 0$, $h = 186$.

§ **13.** Onderstelt men dat l de punten 1 en 2 van σ^4 verbindt, dan bestaat (O) weer uit drie verschillende krommen. Evenals in § 8 vindt men dat door 12 drie vlakken gaan, waarin de koorden 23,24 loodrecht op elkaar staan, zoodat 2 *drievoudig punt* is op de kromme (O_1).

Maar nu beschrijft 34 bij wenteling van Δ een kubisch regelvlak (met dubbelrechte l); 12 wordt dus door *drie* koorden loodrecht gesneden.

Voor (O_1) en (O_2) vindt men dus *rationale* krommen van den *zevenden graad.*

Voor O_3 en O_4 is de meetkundige plaats weer een ω^8 met *twee drievoudige punten.*

De drie krommen liggen op een oppervlak Ω^5, dat de meetkundige plaats is van de orthogonale hyperbolen 1234. Immers, in de drie vlakken Δ, waarin de koorde 34 loodrecht staat op $l = 12$, ontaardt de hyperbool in die twee koorden; l is bijgevolg *drievoudige rechte*, waaruit dan verder blijkt, dat 1 en 2 viervoudige punten zijn.

Wij mogen hieruit besluiten, dat bij willekeurigen stand van de rechte l de overeenkomstige orthogonale hyperbolen een oppervlak van den vijfden graad zullen vormen, waarop l drievoudige rechte is.

Beschouwen wij nog het geval, dat l t r i s e c a n t e is, en de punten 1, 2, 3 van σ^4 bevat. Het punt O_4 ligt nu steeds in het oneindige; de overige drie punten beschrijven elk hun eigen kromme.

Als 4 in 1 komt, gaat O_1 naar het oneindige; dit geschiedt ook, als A een oneindig ver punt van σ^4 bevat of γ^2_α aanraakt. Wij besluiten hieruit, dat de punten O_1, O_2 en O_3 elk een *rationale* kromme van den *zevenden graad* doorloopen, welke *drievoudige* punten bezit in twee der steunpunten van de trisecante l.

Inderdaad is elk der punten 1, 2, 3 voor drie standen van A hoekpunt van een rechthoekigen driehoek, of juister, van twee dergelijke driehoeken; immers, als 14 loodrecht staat op de trisecante, is 1 orthocentrum van 124 en van 134.

Verder zijn er 3×6 standen van A, waarbij O in het hoekpunt 4 terecht komt, zoodat σ^4 daar een punt gemeen heeft met de meetkundige plaats der punten O.

Wij mogen hieruit nog besluiten, dat de vlakken, waarin de vierhoek 1234 een rechten hoek vertoont, een oppervlak van de *klasse* 36 zullen omhullen. Hierbij is in het oog te houden dat een vlak door een trisecante van σ^4, waarin de rechte hoek zijn hoekpunt op de trisecante heeft, tweemaal als raakvlak in rekening moet gebracht worden.

Op analoge wijs vindt men, dat de vlakken, waarin 1234 twee aangrenzende gelijke zijden bezit, een oppervlak omhullen, waarvan de *klasse* 33 bedraagt.

§ **14.** Beschouwen wij thans de meetkundige plaats der middelpunten M_k van de cirkels beschreven om de driehoeken $l\,m\,n$ in de vlakken A door de rechte l.

De beide door l gesneden trisecanten leveren weer elk een oneindig ver punt; de vlakken, die σ^4 in een oneindig ver punt snijden, bepalen ieder drie punten van Γ_α, en de raakvlakken door l aan γ^2_α bevatten elk een oneindig ver viervoudig punt. Wij vinden dus een *kromme* μ^{22}, die l in 18 punten snijdt, zoodat zij den *rang* 42 heeft.

Is l *bisecante* 12, dan doorloopen M_3 en M_4 een *vlakke kromme* μ^8 *met zesvoudig punt* in het midden M_0 van 12; immers de bol op 12 als middellijn bepaalt op σ^4 de hoekpunten van zes rechthoekige driehoeken, waarvan 12 de schuine zijde is. Daar men weer M_3 en M_4 aan de punten 4 en 3 kan toevoegen, heeft μ^8, evenals σ^4, het

geslacht nul. Haar singuliere punten zijn dus gelijkwaardig met 21 dubbelpunten. Behalve de dubbelpunten op γ^2_∞ en het zesvoudig punt M_0 moet zij derhalve nog *vier* dubbelpunten bezitten. Deze kunnen slechts afkomstig zijn van concyclische groepen 1, 2, 3, 4. Wij besluiten hieruit: *de vlakken, welke vier concyclische punten van σ^4 bevatten, omhullen een oppervlak van de vierde klasse.* [1])

De kromme μ^{22}, welke bij een willekeurige rechte l behoort, heeft dus *vier* viervoudige punten in de middelpunten der cirkels, welke ieder een viertal punten van σ^4 bevatten.

Daar zij in Γ_∞ nog *twee* viervoudige punten bezit, is $D = 36$. Met behulp van $r = 42$, $p = 0$ vindt men nu $\beta = 0$, $h = 174$.

Als l trisecante 123 wordt, dan beschrijven M_1, M_2, M_3 ieder een vlakke kromme van den graad *zeven* met een *zesvoudig* punt.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt een mededeeling aan: *„Over stralencomplexen welke uit lineaire congruenties kunnen opgebouwd worden."*

§ **1.** Wij zullen onderstellen, dat de stralen a van een regelschaar, van den graad m, één aan één zijn toegevoegd aan de stralen b van een regelschaar van den graad n, en beschouwen nu den stralencomplex, die alle lineaire congruenties bevat, welke twee toegevoegde stralen tot richtlijnen hebben. De beide regelscharen zijn van hetzelfde geslacht, p, en daar elke ribbe van een complexkegel kan toegevoegd worden aan elke der richtlijnen a, b, waarop hij rust, heeft ook de complexkegel het geslacht p [2]). De stralen van een waaier worden door de regelscharen (a), (b) in een verwantschap (m, n) gerangschikt; de *complex* is dus in het algemeen van den graad $(m+n)$.

De dubbelribben van een complexkegel zijn stralen, die op twee paren a, b rusten; zij behooren tot een in den complex begrepen *congruentie*, waarvan de *orde* en *klasse* beide gelijk zijn aan het aantal dubbelribben van den kegel.

Elk snijpunt van twee homologe stralen a, b is natuurlijk een

[1]) Dit is in overeenstemming met de uitkomsten, welke M. Stuyvaert in zijn *dissertation inaugurale* heeft verkregen. (Étude de quelques surfaces algébriques engendrées par des courbes du second et du troisième ordre, Gand, 1912; zie Chap. I, Sur les plans coupant un système de lignes en six points d'une conique).

[2]) Voor $m = n = 1$ (twee waaiers) heeft men den *tetraedralen complex.* In een opstel *„Over een groep van stralencomplexen met rationale complexkegels"*. (K. A. v. W. Verslagen Afd. Nat. deel XIII, bl. 605) heb ik reeds het geval beschouwd, dat een waaier in (1, 1) verkeert met de raaklijnen van een rationale vlakke kromme.

hoofdpunt, hun verbindingsvlak een *hoofdvlak* van den complex. Is een der regelscharen in een vlak gelegen, dan is dit eveneens een *hoofdvlak*; analoog, als een van hen op een kegelvlak ligt, is de top een *hoofdpunt* [1]).

Elk punt P van een hoofdvlak is *singulier*; immers de waaier met centrum P, die in dat vlak ligt, vormt een bestanddeel van den complexkegel van P. Dezelfde ontaarding heeft plaats voor een punt op een der gegeven regelscharen; deze zijn dus meetkundige plaatsen van *singuliere punten*. Analoog zijn alle vlakken door stralen a of b en alle vlakken door een hoofdpunt *singulier*.

Ook uit één regelschaar kunnen stralencomplexen worden afgeleid, die uit lineaire congruenties bestaan. Men kan b.v. de rechten der regelschaar rangschikken in de groepen van een involutie I_q en dan elk paar rechten van een groep als richtlijnen van een (1,1) beschouwen [2]).

In het volgende zal de *biquadratische complex* behandeld worden die op de boven beschreven wijs uit *twee projectieve quadratische regelscharen* kan afgeleid worden. Daarna zullen de bijzondere gevallen worden nagegaan, waarin de regelschaar *vlak* of *conisch* wordt.

§ 2. Wij zullen gebruik maken van de door KLEIN ingevoerde algemeene stralencoordinaten x_k, welke lineaire functies zijn van de coördinaten p van PLÜCKER, en aan de identiteit $(x^2) = \sum_6 x_k^2 = 0$ voldoen, terwijl $\sum_6 x_k y_k = 0$ of $(xy) = 0$ twee elkaar snijdende lijnen aanwijst.

Een quadratische regelschaar wordt dan aangewezen door de zes betrekkingen

$$a_k = p_k \lambda^2 + 2q_k \lambda + r_k,$$

waarbij voldaan is aan de voorwaarden

$$(p^2) = 0, (r^2) = 0, (pq) = 0, (qr) = 0, 2(q^2) + (pr) = 0.$$

Analoog stellen wij voor de tweede regelschaar

$$b_k = p'_k \lambda^2 + 2q'_k \lambda + r'_k.$$

---

[1]) In mijn opstel „*Sur quelques complexes rectilignes du troisième degré*" (Archives Teyler, sér. 2, t. IX, p. 553—572) heb ik o. a. het geval beschouwd, dat een der regelscharen een waaier is, de andere uit de raaklijnen van een kegelsnede bestaat.

[2]) In mijn opstel „*Over stralencomplexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen*" is dit toegepast op een ontwikkelbaar regelvlak (deze verslagen, deel XI, bl. 762—767); in mijn opstel „*Over een groep van stralencomplexen, waarvan het singuliere oppervlak uit een regelvlak en een aantal platte vlakken bestaat* (versl., deel XIV, bl. 666—668) op een rationaal regelvlak.

Voor de stralen x der congruentie met richtlijnen a, b, heeft men dan

$$(px)\lambda^2 + 2(qx)\lambda + (rx) = 0,$$
$$(p'x)\lambda^2 + 2(q'x)\lambda + (r'x) = 0,$$

waarvoor wij ter bekorting zullen schrijven

$$P\lambda^2 + 2Q\lambda + R = 0 \quad , \quad P'\lambda^2 + 2Q'\lambda + R' = 0.$$

Door eliminatie van λ ontstaat hieruit de vergelijking van den bedoelden *biquadratischen complex*.

Men vindt

$$(PR' - P'R)^2 = 4(PQ' - P'Q)(QR' - Q'R),$$

of, wat op hetzelfde neerkomt,

$$(PR' - 2QQ' + P'R)^2 = 4(PR - Q^2)(P'R' - Q'^2).$$

Hieruit volgt, dat de complex op twee wijzen kan voortgebracht worden door *twee projectieve bundels van quadratische complexen*.

Dit blijkt uit de vergelijkingen

$$PR' - P'R = 2\mu(PQ' - P'Q),$$
$$\mu(PR' - P'R) = 2(QR' - Q'R)$$

en

$$PR' - 2QQ' + P'R = 2\mu(PR - Q^2),$$
$$\mu(PR' - 2QQ' + P'R) = 2(P'R' - Q'^2).$$

Uit de voorwaarde $(ab) = 0$, welke te kennen geeft, dat de overeenkomstige stralen a, b elkaar snijden, vindt men een biquadratische vergelijking in λ. Er zijn bijgevolg *vier hoofdpunten* en *vier hoofdvlakken*.

§ **3**. Onderzoeken wij thans het stelsel der stralen x, die elk op *twee paren* homologe rechten (λ) rusten. Voor zulk een straal zullen de beide vergelijkingen

$$P\lambda^2 + 2Q\lambda + R = 0 \quad , \quad P'\lambda^2 + 2Q'\lambda + R' = 0$$

dezelfde wortels moeten hebben; dus is te voldoen aan

$$\begin{vmatrix} P & Q & R \\ P' & Q' & R' \end{vmatrix} = 0.$$

Hierdoor is evenwel een *congruentie* (3,3) aangewezen. Immers de quadratische complexen $PQ' = P'Q$ en $PR' = P'R$ hebben de congruentie $P = 0$, $P' = 0$ gemeen, die niet begrepen is in den complex $QR' = Q'R$.

Deze uitkomst is, naar behooren, in overeenstemming met het feit, dat de complexkegels (complexkrommen) rationaal moeten wezen, dus *drie dubbelribben* (*drie dubbelraaklijnen*) zullen bezitten.

De beide kenmerkende getallen der congruentie kunnen ook aldus

gevonden worden. Een vlak door het punt A_0 der rechte a_0 en de toegevoegde rechte b_0 snijdt de beide regelscharen achtereenvolgens in een kegelsnede α_0^2 en een rechte β_0. Op deze doorsneden bepalen de overige paren toegevoegde rechten a, b twee projectieve puntenreeksen (A), (B). Daar deze de stralen van een waaier van het vlak $(A_0 b_0)$ in een overeenkomst (1, 2) rangschikken, omhullen de rechten AB een *rationale kromme* der *derde klasse*, welke β_0 tot *dubbelraaklijn* heeft. De drie rechten AB welke men door A_0 kan trekken, rusten elk op twee paren a, b, behooren dus tot de bedoelde congruentie.

De zooeven genoemde kromme der derde klasse vormt met den waaier die A_0 tot centrum heeft, de *complexkromme* in het vlak $(A_0 b_0)$. Analoog ontaardt de *complexkegel* van A_0 in dezen waaier en een rationaal kubisch kegelvlak.

Alle punten en alle raakvlakken der quadratische regelvlakken (a), (b) zijn *singulier*. Verder zijn *singulier* de punten der hoofdvlakken en de vlakken door de hoofdpunten.

§ **4**. Wordt aan de in § 2 genoemde voorwaarden de betrekking $(p'r') = 0$ toegevoegd, dan volgt uit $2(q'^2) + (p'r') = 0$, dat ook q'_k de coördinaten van een rechte zijn, die, wegens $(p'q') = 0$, $(q'r') = 0$, de rechten p' en r' snijdt, maar niet tot de regelschaar behoort. Deze ligt nu geheel in het vlak τ door p' en r', of op een quadratisch kegelvlak met den top T' in het snijpunt van p' en r'.

In het eerste geval behoort elke rechte van τ tot den complex, en wel *tweemaal*, omdat ze twee stralen der regelschaar (a) ontmoet. Anders gezegd, het vlak τ is een *dubbel hoofdvlak*.

In het tweede geval leert analoge redenering, dat T' een *dubbel hoofdpunt* is.

§ **5**. In de beide zooeven besproken gevallen heeft de complex niet meer de eigenschap, *in zich zelf duaal* te zijn. Deze eigenschap komt daarentegen toe aan den complex, die ontstaat, als de eerste regelschaar bestaat uit de raaklijnen a van een *kegelsnede* α^2 (in het vlak α) terwijl de tweede door de ribben b van een *quadratischen kegel* β^2 gevormd wordt, die B tot top heeft.

De puntenreeks (B_0) op de kegelsnede β_0^2, welke β^2 met α gemeen heeft, is projectief met het stelsel (a). De punten B_0 komen dus in een verwantschap (2, 2) overeen met de punten A_0, waarin de rechten a de kegelsnede β_0^2 ontmoeten. De complex heeft dus *vier hoofdpunten*, die ieder een *hoofdvlak* dragen.

Verder is α een *dubbel hoofdvlak*, B een *dubbel hoofdpunt*.

De complexkegel van het punt P heeft den straal PB tot dubbelribbe; immers deze snijdt twee rechten a en tevens de overeen-

komstige rechten b. De congruentie (3, 3) van het algemeene geval moet hier dus ontaarden in een (1, 0) een (0, 1) en een (2, 2).

Om dit nader te bevestigen, beschouwen wij de verwantschap tusschen de punten $A = a_1 a_2$ en de overeenkomstige vlakken $\beta = b_1 b_2$. Als A een rechte beschrijft, worden a_1 en a_2 involutorisch gepaard; daar dit dan ook met b_1 en b_2 geschiedt, zal β om een vaste rechte wentelen. De verwantschap (A, β) is dus een *correlatie*, Bijgevolg bevat het vlak α een kegelsnede a_0^2, waarvan elk punt A_0 incident is met den doorgang b_0 van het homologe vlak β_0. Elk punt A_0 is de top van een waaier die tot den complex behoort en in het vlak β_0 ligt. Deze waaiers vormen een *congruentie* (2, 2). Immers hun vlakken omhullen een quadratisch kegelvlak met top B, waarvan twee raakvlakken β_0 door het willekeurig aangenomen punt P gaan; de rechten door P naar de homologe punten A_0 behooren tot de bedoelde congruentie, welke blijkbaar *in zich zelf duaal* is.

§ **6**. Wij zullen thans onderstellen, dat de raaklijnen a van een in het vlak α gelegen *kegelsnede* α^2 projectief overeenkomen met de raaklijnen b der in β gelegen *kegelsnede* β^2. De lineaire congruenties welke twee toegevoegde rechten a, b tot richtlijnen hebben, vormen weer een stralencomplex, van den vierden graad die blijkbaar *niet* in zich zelf duaal is.

Door de projectiviteit (a, b) worden de punten der snijlijn c van α en β in een verwantschap (2, 2) gerangschikt. De *vier* coincidenties zijn *hoofdpunten* van den complex, en de rechten a, b, die in zulk een hoofdpunt samenkomen, bepalen een *hoofdvlak*. Hiermee hebben wij dus vier stralenschoven en vier stralenvelden aangewezen, die tot den complex behooren.

Ook α en β bevatten stralenvelden van den complex; immers een rechte s van α wordt, op c, door twee rechten b gesneden, maar tevens door de overeenkomstige rechten a; dus behoort s tweemaal tot den complex.

Wij geven hiervan rekenschap door te zeggen, dat α en β *dubbele hoofdvlakken* zijn.

De complexkegel van een willekeurig punt P wordt door c in vier punten gesneden, en wel in de vier hoofdpunten; dus heeft men een *biquadratischen complex*.

Daar de ribben van den *complexkegel* projectief overeenkomen met de raaklijnen van α^2, is de kegel *rationaal*, bezit derhalve *drie dubbelribben*. Analoog zal de *complexkromme* van eenig vlak *drie dubbelraaklijnen* moeten hebben.

§ **7**. Om dit nader te onderzoeken, beschouwen wij de verwantschap tusschen een punt A van α, als snijpunt van twee raaklijnen a_1, a_2, en het snijpunt B der overeenkomstige raaklijnen b_1, b_2.

Als A een rechte l_A doorloopt, zal zijn poollijn met betrekking tot α^2 om een vast punt wentelen, waarbij het paar a_1, a_2 tot een involutie blijft behooren. Maar nu worden ook b_1 en b_2 involutorisch gepaard, zoodat B een rechte l_B zal beschrijven. De *puntenvelden* (A) en (B) zijn derhalve *projectief verwant* (collineair, homographisch).

Wordt het veld (A) uit eenig punt P op β geprojecteerd, dan verkrijgt men in β twee projectieve collocale velden, welke drie coïncidenties bezitten. De congruentie der rechten AB heeft dus den *schoofgraad* (orde) *drie*. Haar *veldgraad* (klasse) bedraagt evenwel *een*; laat men toch A de doorsnede van α met eenig vlak Π doorloopen, dan zal B slechts eenmaal in Π komen, zoodat in Π slechts *een* rechte AB ligt.

De hier gevonden congruentie (3,1) wordt — zooals bekend is — gevormd door de *assen* (biplanaren) van een kubische ruimtekromme γ^3; d. w. z. elke rechte AB is de doorsnede van twee osculatievlakken van γ^3.

Elke rechte AB is klaarblijkelijk dubbelribbe van den complexkegel van elk op haar gelegen punt P. De complexstralen door A vormen evenwel den dubbel gelegden waaier $A(\alpha)$ en de waaiers, die bepaald worden door de rechten b_1, b_2; voor B geldt de analoge eigenschap.

§ **8**. De *drie dubbelribben* van den door P bepaalden *complexkegel* zijn blijkbaar de doorsneden der *drie osculatievlakken*, welke γ^3 door P zendt.

Analoog heeft de *complexkromme* in het vlak Π tot *dubbelraaklijn* de *as* van γ^3, welke in dat vlak ligt. De andere *twee dubbelraaklijnen* liggen langs de doorsneden van Π met α en β. Immers, de rechten b', b'' die elkaar in het punt $c\Pi$ snijden, bepalen ieder een in Π gelegen complexstraal, die beide langs de rechte $\alpha\Pi$ vallen.

Een *osculatievlak* Ω van γ^3 bevat ∞^1 assen; deze omhullen een kegelsnede ω^2. Alle vlakken Ω zijn *singulier* voor de congruentie (AB). Hieruit volgt dat de complexkromme in Ω de dubbelgelegde kegelsnede ω^2 zal zijn.

Daar de congruentie (3,1) geen singuliere punten heeft (geen punt draagt meer dan drie vlakken Ω) zal een ontaarding van den complexkegel slechts plaats vinden voor de hoofdpunten en de punten der hoofdvlakken. Voor α en β is dit laatste reeds opgemerkt; voor

een punt van een enkelvoudig hoofdvlak bestaat de complexkegel uit een waaier en een rationalen kubischen kegel.

De complexkegel van een punt van het *raaklijnenregelvlak* der kromme γ^3 is in het bezit van een ribbe langs welke twee bladen elkaar aanraken (vertoont op doorsnede een raakknoop). Voor een punt op γ^3 heeft de kegel een ribbe, waarlangs twee bladen elkaar osculeeren (op doorsnede een osculatieknoop).

Een *keerribbe* verbindt een punt A_0 van α^2 met het toegevoegde punt B_0 van β^2. De rechten $A_0 B_0$ vormen een *biquadratisch regelvlak*, waarvan α en β elk twee rechten bevatten. Een op dit regelvlak gelegen punt heeft een complexkegel met een *keerribbe*.

Het bedoelde regelvlak is blijkbaar *rationaal*, heeft dus een *kubische dubbelkromme*. Neemt men P op deze kromme, dan heeft de complexkegel *twee keerribben*.

Worden de beide kegelsneden α^2, β^2 (als dragers van twee vlakke regelscharen) vervangen door twee quadratische kegels, dan komt de voortgebrachte complex blijkbaar duaal overeen met den boven behandelden.

Wanneer α^2 en β^2 de rechte $c = \alpha\beta$ aanraken, terwijl c in de projectiviteit aan zich zelf is toegevoegd, dan ontaardt de complex in den specialen lineairen complex (stralenbos) met as c en een *kubischen complex*. Dit geldt natuurlijk ook voor den algemeenen biquadratischen complex (§ 2) wanneer de regelscharen een met zich zelf overeenkomenden straal gemeen hebben.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: „*De wet der overeenstemmende toestanden voor verschillende stoffen.*"

Ik zal in de volgende bladzijden een overzicht geven van het resultaat der onderzoekingen, welke ik in den laatsten tijd gedaan heb omtrent de eigenschappen der toestandsvergelijkingen voor verschillende stoffen. En ik zal daarin de eenvoudige conclusie mededeelen, waartoe ik gekomen ben voor alle stoffen, waarbij geen scheikundige verbinding plaatsgrijpt, en de molekulen zich afzonderlijk blijven bewegen; hetzij werkelijk geïsoleerd, of misschien ook tot groepen vereenigd, als deze groepvorming (schijnassociatie) zich op dezelfde wijze gedraagt.

Toen ik de wet der overeenstemmende toestanden opmerkte, kon ik de uitkomst op twee wijzen mededeelen — en in het begin heb ik ook geaarzeld alvorens keuze te doen tusschen deze twee wijzen

van uitdrukking: 1°. als voor de verschillende stoffen π en m gelijk zijn, is ook $r = \frac{v}{v_{k_r}}$ gelijk, 2°. als voor de verschillende stoffen π en m gelijk zijn, is het volume voor allen evenveel malen het volume der molekulen. Voor zoover ik toen zag, waren deze twee uitdrukkingen beide waar, en was het eigenlijk onverschillig of ik den eenen of den anderen vorm koos. Maar de eerste vorm was meer voor het experiment geschikt, en de tweede vorm zou alleen van theoretische waarde zijn — en ik koos dus den eersten vorm. Ten einde niet onmiddellijk in groote moeilijkheid te komen, zullen wij Schijnassociatie nog buiten rekening laten, en onze uitspraak zal dus, ten minste voorloopig, nog slechts geldig zijn voor hoogere temperaturen en niet groote dichtheid.

Schrijven wij $p = \pi p_k$, $RT = RT_k m$ e $v = r v_k$ en stellen wij $\frac{RT_k}{p_k v_k} = s$, dan leiden wij af:

$$\left(\pi + \frac{a}{r^2 p_k v_k^2}\right)\left(r - \frac{b}{v_k}\right) = ms$$

en daar wij (Verslag 1910 pag. 89) vonden $\frac{a}{v_k R T_k} = \frac{f-1}{s}$ of $\frac{a}{p_k v_k^2} = f - 1$, kunnen wij ook schrijven:

$$\left(\pi + 3\frac{f-1}{r^2}\right)\left(r - \frac{b}{v_k}\right) = ms.$$

Nu hebben wij in de laatste onderzoekingen getoond dat

$$s^2 = \frac{64}{27}(f-1)$$

is, òf geheel exact òf met zeer hoogen graad van benadering. Dit substitueerende, vinden wij:

$$\left(\pi + 3\frac{f-1}{r^2}\right)\left(r - \frac{b}{rb_g}\right) = m\frac{8}{3}\sqrt{\frac{f-1}{3}}$$

of

$$\left(\pi + 3\frac{f-1}{r^2}\right)\left(\frac{3r}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}} - \frac{b}{b_g}\frac{3}{r\sqrt{\frac{f-1}{3}}}\right) = 8m$$

Stellen wij π, r, $m = 1$, dan vinden wij:

$$f\left(\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}-\frac{b_k}{rb}\sqrt{\frac{f-1}{3}}\right)=8.$$

Met $f=4$ en bijbehoorende $r=3$ vinden wij $\frac{b_k}{b_g}=1$ en met $f=7$ vinden wij:

$$\frac{b_k}{b_g}\frac{3}{r\sqrt{2}}=\frac{3}{\sqrt{2}}-\frac{8}{7}=0{,}978.$$

Daar $\frac{b_k}{b_g}$ slechts weinig kleiner dan 1 is gevonden, zal ook $\frac{3}{r\sqrt{2}}$ slechts weinig van 1 verschillen; uit $rs<8$ volgt in het geval, dat wij $s^2=\frac{64}{27}(f-1)$ als volkomen juist aannemen, met $rs<8$

$$r<\frac{8}{s}$$

of

$$r<\frac{8}{\frac{8}{3}\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$$

$$r<\frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$$

Bijgevolg

$$\frac{3}{r\sqrt{\frac{f-1}{3}}}>1$$

Maar te verwachten is dat het bedrag van $\frac{3}{r\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$ slechts weinig grooter dan 1 zal zijn. Bij $f=4$ vinden wij met $r=3$ juist gelijk 1 en met $f=7$ een waarde van r, weinig kleiner dan welke uit $r\sqrt{2}=3$ zou volgen; en wel $r=2{,}1213$. Wij bepaalden dan ook deze waarde op circa 2,09. Maar tegelijk besluiten wij dan ook, dat als f tot 10 zou zijn gestegen, de waarde van r zou dalen tot beneden $\frac{3}{\sqrt{3}}=1{,}73$.

In elk geval zal in de vergelijking:

$$\left(\pi+3\frac{3}{r^2}\right)\left(\frac{3}{r\sqrt{\frac{f-1}{3}}}-q\frac{b}{b_1}\right)=8m$$

de factor φ wel iets grooter dan 1 zijn, doch slechts weinig van 1 verschillen.

Beperken wij ons tot dat gedeelte van het geheele gebied, waar wij geen schijnassociatie van noemenswaard bedrag hebben te verwachten, tot welk gedeelte ook het kritisch punt behoort, dan zal de laatste vergelijking niet noemenswaard veranderen, als wij daarin voor $\varphi \frac{b}{b_{lr}}$ de eenheid in de plaats stellen. En dan volgt daaruit een voor alle normale stoffen, dus niet *werkelijk* associeerende stoffen, geldende regel, n.l. bij gegeven π en m is $\frac{r}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}}$ even groot.

Voor stoffen met dezelfde waarde van $f-1$, is dus ook r gelijk, en met verschillende waarde van $f-1$ is

$$\frac{r}{\sqrt{\frac{f-1}{3}}} = \frac{r}{\sqrt{\frac{f'-1}{3}}}$$

of volgens de uitkomsten, in Verslag Nov. 1912 verkregen

$$\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{r'}{\sqrt{\left(\frac{b_g}{b_{lim}}\right)'}}.$$

Echter niet streng geldig voor het geheele gebied. Bij gelijke gereduceerde drukking en temperatuur behoort een volume dat in gereduceerde maat voor de verschillende stoffen verschillend is, als $\frac{b_g}{b_{lim}}$ verschilt. Maar schrijft men voor r de waarde $\frac{v}{r\frac{b_g}{b_{lim}}}$ en voor r' de waarde $\frac{v'}{r'\left(\frac{b_g}{b_{lim}}\right)'}$, dan verkrijgen wij:

$$\frac{v}{b_g\, r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{v}{b_g\, r'\sqrt{\left(\frac{b_g}{b_{lim}}\right)'}}.$$

En daar wij tot de approximatieve gelijkheid besloten hebben van 3, $r\frac{b_g}{b_{lim}}$, $r'\left(\frac{b_g}{b_{lim}}\right)'$ enz., vinden wij als benaderde regel: Bij gelijke gereduceerde temperatuur en drukking, zijn bij alle stoffen gelijke volumes evenveel malen het molekulairvolume nl. b_g. En als wij de wet der overeenstemmende toestanden dus op de tweede wijze hadden uitgedrukt, zou zij voor alle normale stoffen onver-

anderd gehandhaafd hebben kunnen blijven, ten minste over een groot gedeelte van het geheele gebied.

De beteekenis van de vergelijking: $\dfrac{\mathfrak{r}}{\sqrt{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}} = \dfrac{\mathfrak{r}'}{\sqrt{\left(\dfrac{b_g}{b_{lim}}\right)'}}$ is natuurlijk deze, dat bijv. het gereduceerd volume, dat in het systeem, waarin $f = 4$ is, gelijk $\mathfrak{r}_1$ genoemd wordt, daarvoor $\mathfrak{r}_1 \sqrt{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}$ gesteld moet worden in het systeem, waarin $\dfrac{f-1}{3} = \dfrac{b_g}{b_{lim}}$ is. Zoo is het kritische volume, als $f = 4$ is, gelijk aan $3b_g$, en het gereduceerd volume is dan gelijk aan 1. Maar in het systeem, waarin $f = 7$ is, zou dat volume de waarde van $\sqrt{2}$ hebben in kritische maat. Dat het gereduceerd volume $\sqrt{2}$ maal grooter wordt gevonden, komt daaruit voort, dat door een $\sqrt{2}$ maal kleineren factor wordt gedeeld.

De verschillende π, m, $\mathfrak{r}$ oppervlakken voor stoffen, voor welke $\dfrac{b_g}{b_{lim}}$ mocht verschillen, bedekken elkander dus niet — maar kunnen, ten minste over een groot gedeelte bijna geheel, tot bedekking gebracht worden, als men de $\mathfrak{r}$ ordinaat door $\sqrt{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}$ deelt.

Dan zijn echter de grenslijnen, de meetkundige plaatsen van de coëxisteerende damp- en vloeistofphasen, niet tot bedekking gebracht. Zelfs niet bij benadering, want deze meetkundige plaats, die bepaald wordt door

$$p\,(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv\,,$$

eischt ook de kennis van de eigenschappen bij kleinere volumes, en zal dus ook eischen de kennis van al- of nietaanwezigheid van schijnassociatie, maar vooral de kennis van den gang van $\dfrac{b}{b_g}$. Maar daarover later.

De oorzaak van de omstandigheid, dat de hierboven genoemde eigenschappen slechts bij benadering gelden, is duidelijk in te zien, als men in den voor de toestandsvergelijking gevonden vorm:

$$\left(\pi + 3\,\frac{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}{\mathfrak{r}^2}\right)\left(\frac{3\mathfrak{r}}{\sqrt{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}} - \frac{b}{b_g}\,\frac{3}{\mathfrak{r}\sqrt{\dfrac{b_g}{b_{lim}}}}\right) = 8m$$

er op let dat de grootheid $\frac{b}{b_g}$, zoodra $\frac{b_g}{b_{lim}} > 1$ is, niet standvastig is. Geldt het zeer groote volumes, dan kan men er wel 1 voor stellen, en zelfs in het kritisch volume, nl. $r\,b_g$, is het verschil met 1 nog maar gering, en vindt men uit

$$\frac{b_k}{b_g} = r_k \left(1 - \frac{3\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}{1 - 3\frac{b_g}{b_{lim}}} \right)$$

voor $\frac{b_g}{b_{lim}} = 2$, de waarde van $\frac{b_k}{b_g}$ gelijk aan 0,97 of 0,96.

Hieruit besluiten wij, dat voor de dampvolumes der grenslijn onze hierboven gegeven regels met grooten graad van benadering gelden. Maar voor de vloeistofvolumes is $\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ kleiner dan berekend zou worden, als men $\frac{b}{b_g} = 1$ had gehouden, en de vloeistofdichtheid grooter. Zelfs is het limietvloeistofvolume niet b_g maar b_{lim}, en dus $\frac{b_g}{b_{lim}}$ maal kleiner en de limietvloeistofdichtheid $\frac{b_g}{b_{lim}}$ maal grooter. Dat moet een verandering in de waarde van den factor γ ten gevolge hebben. En de waarde daarvan kunnen wij berekenen.

Stellen wij:

$$\frac{\varrho_{gas} + \varrho_{vl}}{2\varrho_{kr}} = 1 + \gamma\,(1-m)$$

en voor b standvastig

$$\frac{\varrho'_{gas} + \varrho'_{vl}}{2\varrho'_{kr}} = 1 + \tfrac{1}{2}\,(1-m).$$

Bij zeer lage temperaturen verdwijnen de gasdichtheden. Bij aftrekking van de twee vergelijkingen vinden wij:

$$\frac{\varrho_{vl}}{2\varrho_{kr}} - \frac{\varrho'_{vl}}{2\varrho'_{kr}} = (\gamma - \tfrac{1}{2})\,(1-m).$$

Bij $m = 0$, moeten wij de limietvloeistofdichtheid invoegen, en bekomen wij:

$$r\frac{b_g}{b_{lim}} - 3 = (2\gamma - 1)$$

of

$$r\frac{b_g}{b_{lim}} = 2(\gamma+1)\,^{1)}$$

Daar $r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ iets kleiner dan 3 is, is

$$\frac{3}{2}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}} \geqq (\gamma+1)\,.$$

De veranderlijkheid van b is dus oorzaak, dat de wet der overeenstemmende toestanden niet volkomen geldt bij alle volumes. Gehoorzaamde die veranderlijkheid aan éénzelfde wet en was dus ook $\frac{b_g}{b_{lim}}$ voor alle stoffen even groot, dan zou zij volkomen gelden. Immers dan zou bij gegeven π en m de waarde van $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ en dus ook van v evengroot zijn. Is de wet van veranderlijkheid van b en dus $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ verschillend, dan is wel niet v bij gegeven π en m gelijk, maar dan geldt de wet van correspondentie, zooals wij die hier hebben uitgesproken, tenminste bij volumes $> v_k$ met grooten graad van benadering. Dan is bij gegeven π en m de waarde van $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ nagenoeg gelijk, of is $\frac{v}{v_k\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{v}{r\,b_g\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{v}{3b_g}$.

Maar naarmate het volume kleiner wordt, begint de wet te falen. Voor $v > v_k$ geldt zij nagenoeg, daar beneden komt er al meer en meer afwijking. Nu schijnt echter de waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ voor de verschillende stoffen niet veel te verschillen. Bij geen enkele stof, zelfs niet bij éénatomige is zij gelijk 1. Stoffen, waarbij b standvastig is, zijn dus slechts ficties. Toen ik dan ook in mijn Continuiteit de kritische omstandigheden berekende met constanthouden van b, geschiedde dat niet in de gedachte dat b onveranderlijk zou zijn, maar in de verwachting, dat in het kritisch volume de grootheid b zoo weinig veranderd zou zijn, dat de invloed daarvan onmerkbaar zou zijn. En inderdaad is, zooals wij nu gevonden hebben bij π en $m = 1$ de grootheid

$$\frac{b_k}{b_g} = \frac{3}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} - \frac{8}{1+3\frac{b_g}{b_{lim}}}$$

---

[1]) Verslag 18 Dec. 1912, p. 802.

niet veel kleiner dan 1. Zelfs bij zoo buitensporig groote waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ als, wanneer wij ze op 3 zouden stellen, het geval zou zijn — en stoffen, waarbij die waarde zou voorkomen, zullen ook wel tot de ficties gerekend mogen worden — zouden wij $\frac{b_k}{b_g}$ nog > 0.93 vinden. De reden, dat zelfs bij groote dichtheden, de wet van correspondentie, zoo bij benadering vervuld is, zal dan ook daaraan moeten worden toegeschreven, dat $\frac{b_g}{b_{lim}}$ bij de verschillende stoffen niet veel verschilt. Daarenboven is het gebied, waarin de afwijkingen van groote beteekenis zouden worden voor het experiment niet toegankelijk. Zoo bijv. bij de vloeistofvolumes die met dampvolumes zouden kunnen coëxisteeren bij waarden van $m < \frac{1}{2}$, of bij volumes onder excessief hoogen druk.

En nu nog een paar opmerkingen.

Dat het samenvallen van de oppervlakken $\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = f(\pi, m)$ bij groote waarden van r, geheel wegvalt bij r zeer klein en dicht bij r_{lim}, zal wel duidelijk zijn, als men er op let, dat als $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}} = 1$, het oppervlak geen punten heeft beneden $r = \frac{1}{3}$; immers dan is $r_{lim} = b_g$ en $r_k = 3b_g$. Bij $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ gelijk een waarde grooter dan 1, is $v_{lim} = b_{lim}$ en $v_k = rb_g$ of

$$r_{lim} = \frac{1}{r}\,\frac{b_{lim}}{b_g} \quad \text{en} \quad \frac{r_{lim}}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{b_{lim}}{r\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{1}{3}\,\frac{b_{lim}}{b_g}.$$

Is bijv. $\frac{b_g}{b_{lim}} = 2$, dan zijn er voor het r oppervlak punten bijgekomen, en het oppervlak begint bij $\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{1}{6}$. Dat in zulke omstandigheden er bij verschil in de waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ geen sprake kan zijn van samenvallen, zal wel in het oog springen. Alleen bij gelijk-

heid van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ is er volkomen samenvallen. Bij verschil in die waarde, vallen wel bij groote waarde van v de oppervlakken nagenoeg samen, maar bij zeer kleine waarde van v zullen, naar mate $\frac{b_g}{b_{lim}}$ grooter is, de $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ ordinaten inkrimpen, en dichter tot nul naderen echter in een gebied, nauwelijks voor het experiment toegankelijk.

Een tweede opmerking.

Uit de omstandigheid dat de $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ oppervlakken, vooral bij groote waarde van v, geacht kunnen worden samen te vallen, moet men echter niet besluiten, dat de grenslijnen samenvallen. Reeds de top verschilt. De top ligt bij π, m en v gelijk aan 1, en $\frac{v}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ verschilt dus; en uit de betrekking, die approximatief geldt, $-l\frac{p}{p_k}=f\frac{1-m}{m}$ leidt men zelfs voor den gastak bij lagere temperaturen groote verschillen af. Zoo vindt men in het gebied, waar de wet voor verdunde gassen zou gelden:

$$-l\frac{8}{3}m\frac{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}{v}=\left(1+3\frac{b_g}{b_{lim}}\right)\frac{1-m}{m}.$$

In een gebied dus, waar correspondentie volkomen zou heerschen, verschillen de grenslijnen verbazend sterk. Natuurlijk is dit het gevolg van het niet meer correspondeeren van de vloeistofvolumes, als $\frac{b_g}{b_{lim}}$ verschilt, en de constructie van de grenslijn eischt ook de kennis van deze volumes.

Waar de gaswetten heerschen, is $\frac{pv}{RT}=1$, of $\frac{\pi v}{m}\frac{p_k v_k}{RT_k}=1$ en nu zijn wij tot het besluit gekomen dat $\frac{RT_k}{p_k v_k}$ voor de verschillende stoffen gelijk is aan $\frac{8}{3}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$. Dan is

$$\frac{\pi v}{m}=\frac{8}{3}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$$

of
$$\frac{\pi}{m}\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} = \frac{8}{3}$$

Een bevestiging van het beweren dat voor groote waarde van r de x, m, $\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ vlakken samenvallen.

Nu blijft de gewichtige vraag nog onbeantwoord, in hoever verschilt de waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ voor de verschillende stoffen. Reeds hebben wij opgemerkt dat het niet waarschijnlijk is, dat er stoffen zijn waarbij deze grootheid $= 1$ is. Men heeft zulke stoffen wel eens *volkomen harde* stoffen genoemd, maar dan moet opgemerkt worden, nu ook gebleken is dat bij éénatomige stoffen $f > 4$ en $s > \frac{8}{3}$ is, dat zelfs één-atomige stoffen niet volkomen hard zouden zijn. Bij alle stoffen, wij kunnen bij onze tegenwoordige kennis wel zeggen zonder onderscheid, is $\frac{b_g}{b_{lim}} > 1$, en waarschijnlijk niet veel verschillend van 2. Nu zouden wij van circa 2 rekenschap kunnen geven door *schijnverkleining* aan te nemen. In groot volume is b_g het 4-voud van het volume der molekulen; dus als men bolvorm aanneemt, en den diameter $= \sigma$ stelt, $b_g = 4\frac{\pi}{6}\sigma^3$. Het limietvolume der stof is aanwezig als de druk oneindig is bij temperaturen $T > 0$. Dan moeten de molekulen elkander aanraken en is het volume slechts weing kleiner dan σ^3 of $b_{lim} \leqq \sigma^3$. Bijgevolg is

$$b_g \geqq \frac{2\pi}{3} b_{lim}$$

of $b_g \geqq 2{,}09\, b_{lim}$.

Maar daar staat als waarschuwing tegenover, dat ook dikwijls

$$\frac{b_g}{b_{lim}} < 2$$

is. Dacht men niet den bolvorm, maar als uiterste geval, een rechthoekige gedaante, dan zou $b_g = 4\sigma^3$ zijn, en $b_{lim} = \sigma^3$ en zou $\frac{b_g}{b_{lim}} = 4$ zijn. Nu zal dat ook wel door niemand verwacht worden. Bij ellipsoïdische gedaante zouden wij weder ruim 2 vinden. Op deze wijze schijnt het mij onmogelijk de waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}} < 2$ te verklaren. Maar daarover misschien later.

Het oorspronkelijk theorema van de overeenstemmende toestanden sprak de gelijkheid uit van het π, μ, r vlak. In den nu gegeven vorm spreekt het uit, dat de $\pi, m - \frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ vlakken elkander bedekken. Deze twee vormen vallen samen als er slechts een enkele wet was voor den gang van b. Alleen zijn in den nu gegeven vorm de r ordinaten $\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ maal kleiner. Maar het voordeel van den nu gegeven vorm valt in het oog, als er uit het oogpunt van de wet van correspondentie meerdere soorten van stoffen zijn. Vooreerst wijst het de oorzaak aan voor het bestaan van die verschillende soorten, van welke oorzaak niets blijkt in den oorspronkelijk gegeven vorm. Ten tweede blijkt nu, dat pogingen om volkomen correspondentie tusschen die verschillende soorten te vinden vruchteloos moeten zijn, en zeker niet gevonden zullen kunnen worden door veranderingen in de π en m coördinaten aan te brengen. En ten derde toont het dat de afwijking tusschen de verschillende soorten van stoffen een gradueele is, en wordt het samenvallen in den verdunden gastoestand hersteld.

Wiskunde. — De Heer P. H. Schoute biedt namens Dr. W. van der Woude eene mededeeling aan getiteld: „*Over Steinersche punten in verband met stelsels van negen ϱ-voudige punten op vlakke krommen van den graad* 3ϱ".

(Mede aangeboden door den Heer D. J. Korteweg).

§ 1. In een vroegere mededeeling [1]) heb ik aangegeven, wat de meetkundige plaats is van 't punt, dat met 8 gegeven punten een stelsel van 9 dubbelpunten vormt van een niet ontaarde kromme van den zesden graad; in deze wensch ik een eenigszins algemeene opgave te behandelen, die de vorige als een bijzonder geval in zich sluit.

Daarvoor merken wij op, dat door negen willekeurig gekozen punten $D_1, D_2, \ldots, D_9$ een kromme van den graad 3ϱ bepaald is, die in deze punten ϱ-voudige punten moet bezitten; deze kromme bestaat echter uit een ϱ-maal tellende kromme van den derden graad. Wij stellen ons nu de vraag bij 8 gegeven punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$ de meetkundige plaats te bepalen van D_9, zoodat deze 9 punten

[1]) W. v. d. Woude, *Dubbelpunten eener c_6 van 't geslacht 0 of 1*, Verslagen Koninkl. Akademie v. Wetenschappen, 1910, XIX, p. 634.

Vergelijk ook Dr. V. Snijder, „*The involutorial birational transformation of the plane of order 17*" (American Journal of Mathematics, deel 33, blz 328).

ϱ-voudige punten kunnen zijn van een niet op bovengenoemde wijze ontaarde kromme van den graad 3ϱ.

§ 2. 't Zal blijken, dat deze vraag ten nauwste verbonden is met de volgende. Laten B_1, B_2, . . ., B_9 de basispunten zijn van een bundel (β') van krommen van den derden graad; u_3 zij een willekeurige kromme uit den bundel. Op u_3 zijn (ϱ^2-1) punten S gelegen, waarvan elk met B_9 een paar Steinersche[1]) punten van den ϱ^{den} graad vormt. Gevraagd wordt nu de meetkundige plaats dezer punten S, als u_3 den bundel (β') doorloopt.

§ 3. Wij beginnen met de eerste dezer beide vragen.

Gegeven zijn dus de 8 punten D_1, D_2 . . ., D_8; gevraagd wordt de meetkundige plaats van 't punt D_9, dat aan den bovengestelden eisch voldoet. In de aangehaalde verhandeling is 't geval $\varrho = 2$ behandeld; gemakshalve herhaal ik hieronder de voornaamste resultaten. Hierna behandelen wij 't geval $\varrho = 3$, om daarna ϱ elke willekeurige waarde te geven. Vooraf ga echter één stelling, waarbij ϱ dadelijk elke waarde mag hebben:

Zijn D_1, D_2, . . ., D_9 ϱ-voudige punten van een niet ontaarde kromme $c_{3\varrho}$ van den graad 3ϱ, dan zijn ze tevens de basispunten van een bundel van krommen van den graad 3ϱ, waarvan elke kromme in D_1, D_2 . . ., D_9 ϱ-voudige punten bezit.

Voor 't bewijs is 't voldoende op te merken, dat door deze 9 punten een kromme u_3 van den derden graad gebracht kan worden; de bedoelde bundel wordt nu voorgesteld door

$$c_{\varrho 3} + \lambda u_3^{\varrho} = 0.$$

§ 4. Onder $D_1, D_2, \ldots, D_8$ zullen wij verder willekeurig gekozen punten verstaan; de c_3-bundel door deze punten noemen wij (β'), 't negende basispunt van (β') is B_9. De voornaamste resultaten voor 't geval $\varrho = 2$ zijn nu de volgende:

I. De meetkundige plaats van 't punt, dat met $D_1, D_2, \ldots, D_8$ een stelsel van 9 dubbelpunten van een niet ontaarde[2]) c_6 vormt, is een kromme van den negenden graad j_9, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ drievoudige punten bezit.

[1]) Twee punten P en Q van u_3 heeten Steinersche punten van den n^{den} graad, wanneer 't mogelijk is in u_3 een en dus oneindig veel gesloten $2n$-hoeken te beschrijven, waarvan de opeenvolgende zijden beurtelings door P en Q gaan. *Literatuur*: Steiner (Crelle 32. blz. 182); Küpper (Math. Ann. 24, blz. 1); Schröter (Theorie der ebenen Kurven dritter Ordnung, § 31). Voor de behandeling met behulp van elliptische functies, zie Clebsch: Vorlesungen über Geometrie.

[2]) Bedoeld wordt een c_6, die niet in een dubbeltellende c_3 ontaardt. Kortheidshalve spreek ik hier en elders van een niet ontaarde c_6.

II. Deze kromme j_9 wordt ook gevonden als de meetkundige plaats der punten, die op de krommen uit den bundel (β') 't zelfde tangentiaalpunt hebben als B_9.

III. Is u_3 een willekeurige kromme uit (β') en c_6 een kromme van den zesden graad, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ drievoudige punten bezit, maar overigens willekeurig gekozen is, dan zal de lijn, die de beide laatste snijpunten van u_3 en c_6 verbindt, u_3 voor de derde maal snijden in T, 't tangentiaal punt van B_9 op u_3.

Alvorens verder te gaan, wensch ik nog even een onnauwkeurigheid in de bovengenoemde verhandeling te herstellen. Daar is opgegeven, dat B_9 niet op j_9 ligt; dit is inderdaad zoo, maar tegen een der gegeven bewijzen — 't meetkundige — kunnen bezwaren ingebracht worden. Daarom bewijs ik hier nogmaals: B_9 ligt niet op j_9. Wij vatten j_9 op, als de meetkundige plaats van de punten, die op een kromme uit (β') het zelfde tangentiaalpunt hebben als B_9. Nu zal B_9 op j_9 liggen, als een dezer punten met B_9 samenvalt; dit zal echter alleen dan gebeuren, als B_9 een dubbelpunt is van een der krommen uit (β'). Van deze dubbelpunten — de 12 zoogenaamde „kritische punten" van den bundel — valt echter geen enkele met een der basispunten samen; tenminste niet, wanneer, zooals hier 't geval is, 8 der basispunten willekeurig gekozen zijn. Dus ligt B_9 niet op j_9.

§ 5. Wij gaan thans over tot 't geval $\varrho = 3$.

Wij blijven onder $D_1, D_2, \ldots, D_8$ willekeurig gekozen punten verstaan, terwijl ook u_3, (β'), B_9 en T dezelfde beteekenis behouden als in § 4. Gevraagd wordt de meetkundige plaats van 't punt, dat met $D_1, D_2, \ldots, D_8$ een stelsel van 9 drievoudige punten van een niet ontaarde c_9 vormt.

Om een c_9 te bepalen, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ drievoudige punten bezit, kunnen wij haar nog 6 willekeurig gekozen punten toewijzen. Van deze laatste mogen echter niet meer dan 2 op u_3 aangenomen worden [1]); 't laatste snijpunt van u_3 en c_9 is dan volkomen bepaald. Wij zullen straks zien, hoe wij dit laatste punt kunnen vinden; voorloopig brengen wij een c_9 aan, die de aangegeven drievoudige punten bezit, u_3 nog in een willekeurig aangenomen vast punt X snijdt, maar verder willekeurig gekozen is. Deze c_9 snijdt u_3 nog in twee punten; de lijn, die deze laatste punten verbindt, heeft nog een derde punt E met u_3 gemeen; dit laatste punt is volgens de *Rest-stelling van* Sylvester een vast punt, d. w. z. onafhankelijk van de door X gelegde kromme c_9. Wij bepalen nu eerst 't punt E;

[1]) Zie b.v. Salmon Fiedler: Höhere ebene Kurven, pag. 23.

wij kiezen een c_9, die ontaard is in een kromme v_3 uit den bundel (β') en een c_6, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ dubbelpunten heeft en bovendien door X gaat. Wij hebben gezien, dat deze laatste u_3 nog snijdt in een punt Y, dat met X en T in een rechte lijn ligt (§ 4, III); verder snijden u_3 en v_3 elkaar in B_9. 't Punt E is dus 't derde snijpunt van de lijn YB_9 met u_3.

Nemen wij nu op u_3 twee punten X en X' willekeurig aan en brengen wij een c_9 aan, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ drievoudige punten heeft en u_3 nog in X en X' snijdt, dan wordt 't laatste snijpunt van c_9 en u_3 aldus gevonden; wij bepalen eerst op de hierboven aangegeven wijze 't punt E, dan is 't derde snijpunt van EX' met u_3 't bedoelde punt.

Opmerking. Wij hebben gezegd, dat elke c_9 met de drievoudige punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$ nog in drie punten door u_3 gesneden wordt; dit geldt natuurlijk niet, als deze c_9 ontaard is in twee krommen, waarvan er één met u_3 samenvalt. In dat geval moet de restkromme, die van den zesden graad is, zóó bepaald worden, dat zij op u_3 9 dubbelpunten heeft, waarvan er 8 in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ liggen. Dit voert ons terug tot 't geval $\varrho = 2$; wij kunnen echter verder hiervan afstappen, door den eisch te stellen, dat D_9 zoo bepaald moet worden, dat de gevraagde c_9 noch in een driemaal tellende c_3, noch in twee krommen c_3 en c_6 ontaard is, waarvan de laatste een dubbelpunt heeft in een harer snijpunten met de eerste.

§ 6. 't Is nu duidelijk, dat er 4 punten zijn, waarin een c_9, die door de drievoudige punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$ en door X gaat, u_3 kan aanraken, n.l. in elk der punten, die E tot tangentiaalpunt hebben; eveneens dat elke c_9, die de genoemde drievoudige punten bezit en u_3 in één dezer punten aanraakt, haar nog in X zal snijden.

Wij zullen nu trachten X zoo te bepalen, dat X samenvalt met een der vier punten, wier tangentiaalpunt E is; in dat geval zal elke c_9, die drievoudige punten in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ heeft en u_3 in X aanraakt, in X nog een derde punt met u_3 gemeen hebben.

Stellen wij ons voor, dat 't punt X zoo gekozen is, dat 't aan bovengenoemden eisch voldoet, dan kunnen wij in u_3 gesloten zeshoeken beschrijven, waarvan de opeenvolgende zijden beurtelings door B_9 en X gaan. Kiezen wij als eerste hoekpunt B_9, dan is er — als P 't derde snijpunt is van B_9X met u_3 — een gesloten zeshoek met de opeenvolgende zijden B_9B_9T, TXY, YB_9E, EXX, XB_9P en PXB_9 (fig. 1). De gevraagde punten X zijn dus de 8

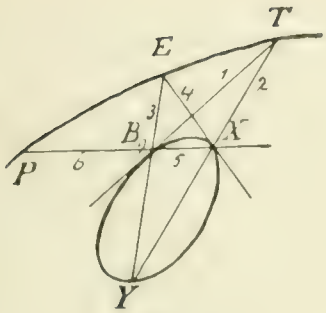


Fig. 1.

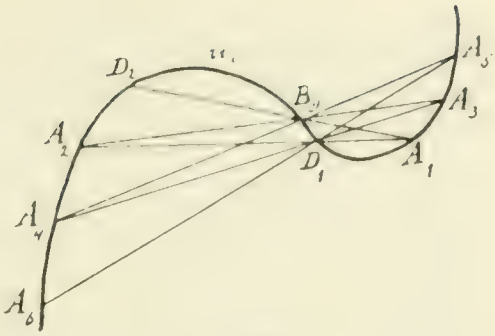


Fig. 2.

punten, waarvan elk op u_3 met B_9 een paar Steinersche punten van den derden graad vormt [1]).

§ 7. Wij kiezen een dezer 8 punten uit en noemen dat X_1. Stellen wij nu aan C_9 den eisch, dat zij in D_1, D_2, . . . , D_8 drievoudige punten moet hebben en u_3 in X_1 moet aanraken, dan kunnen wij haar nog 4 willekeurig gekozen punten K, L, M en N toewijzen; wij hebben boven gezien, dat zij in X_1 nog een derde punt met u_3 gemeen zal hebben. Wij houden voorloopig de punten L, M en N vast, doch laten K een door X_1 gaande lijn k beschrijven, die van de raaklijn in X_1 aan u_3 verschilt; de kromme C_9 beschrijft dan een bundel, waarvan één kromme door elk punt van k gaat. Valt K met X_1 samen, dan ontstaat een C_9, die in X_1 met u_3 3 punten en met k 2 punten gemeen heeft; deze C_9 heeft dus in X_1 een dubbelpunt en een harer takken raakt u_3, Laten wij nu L langs LX_1 en daarna nog M langs MX_1 zich naar X_1 bewegen, dan ontstaat een C_9, die nog steeds in D_1, D_2, . . . D_8 drievoudige punten heeft, nu nog een negende drievoudig punt in X_1 bezit en bovendien nog door een willekeurig gekozen punt N gaat (vergelijk § 3). 't Punt X_1 is dus een punt van de door ons gezochte kromme j_x. Derhalve:

De gezochte kromme j_x snijdt elke kromme uit (β') buiten de basispunten in nog 8 punten. Zij is tevens de meetkundige plaats der punten, die op de krommen uit (β') met B_9 een paar Steinersche punten van den derden graad vormen.

---

[1]) Dat B_9 en het aldus bepaalde punt X op u_3 Steinersche punten van den derden graad zijn, is ook gemakkelijk in te zien, door de punten van u_3 door een elliptischen parameter aan te duiden. Stellen wij den parameter van B_9 gelijk β en dien van 't voorloopig willekeurig aangenomen punt X gelijk x, dan vinden wij voor de parameters van T, Y en E respectievelijk -2β, $2\beta-x$ en $x-3\beta$. De voorwaarde, dat E het tangentiaalpunt van X is, wordt dan uitgedrukt door $3\beta \equiv 3x$. Vooral wanneer wij later $\rho = 4, 5, \ldots$ nemen, geeft 't gebruik van deze parameters gemak.

Zie hierover CLEBSCH: Vorlesungen über Geometrie (blz. 615).

§ 8. Om de kromme j_r nader te bepalen, is 't noodig te beslissen, hoe vaak elk der punten D_1, D_2 . . . D_8 op haar ligt, m.a.w. hoe vaak 't gebeurt, dat elk dezer punten met B_9 een paar Steinersche punten van den derden graad vormt. Is weer u_3 (fig 2) een willekeurige kromme uit (β'), dan projecteeren wij B_9 uit D_2 op u_3 (d.w.z. wij bepalen 't derde snijpunt van D_2 B_9 met u_3), uit dit derde snijpunt A_1 projecteeren wij D_1 op u_3 in A_2, uit A_2 projecteeren wij weer B_9 op u_3 in A_3; zoo gaan wij voort, beurtelings B_9 en D_1 projecteerende. Daarna laten wij u_3 den bundel (β') beschrijven en bepalen de meetkundige plaats der punten A_1, A_2, . . . , A_n; telkens als A_6 met D_2 samenvalt, wijst dit op een kromme uit (β'), waarop B_9 en D_1 Steinersche punten van den derden graad zijn.

Wij vinden als de meetkundige plaats

van A_1 : de lijn D_2 B_9 ;

van A_2 : een C_3, die in D_1 een dubbelpunt heeft, niet door D_2 en B_9 maar wel door D_3, D_4 . . ., D_8 gaat;

van A_3 : een C_7 met een enkelvoudig punt in D_1,
een drievoudig punt in D_2,
dubbelpunten in D_3, D_4 . . ., D_8,
een viervoudig punt in B_9 ;

van A_4 : een C_{12} met een zesvoudig punt in D_1,
een drievoudig punt in D_2,
viervoudige punten in D_3, D_4, . . ., D_8,
een dubbelpunt in B_9 ;

van A_5 : een C_{19} met een viervoudig punt in D_1,
een zevenvoudig punt in D_2,
zevenvoudige punten in D_3, D_4 . . ., D_8,
een negenvoudig punt B_9,

van A_6 : een C_{27} met een twaalfvoudig punt in D_1,
een achtvoudig punt in D_2,
negenvoudige punten in D_3, D_4 . . ., D_8,
een zesvoudig punt in D_9,

van A_{2n} : een C_{3n^2} met een n $(n+1)$-voudig punt in D_1,
een (n^2-1)-voudig punt in D_2,
n^2 — voudige punten in D_3 D_4 . ., D_8,
een $n(n-1)$-voudig punt in B_9 ;

van A_{2n+1} : een C_{3n^2+3n+1} met een n_2-voudig punt in D_1,
een (n_2+n+1)-voudig punt in D_2,
(n_2+n)-voudige punten in D_3, D_4, . . , D_8,
een $(n+1)$-voudig punt in B_9.

Ten bewijze hiervan diene 't volgende. Van zelf sprekend is, dat de meetkundige plaats van A_1 de lijn D_2 B_9 is. Door een willekeurig

punt A_1 van deze lijn gaat een kromme u_3 uit (β'), die door de lijn $A_1 D_1$ voor de derde maal in A_2 gesneden wordt. Wij trekken in D_1 de raaklijn aan u_3 en noemen 't snijpunt van $D_2 B_9$ met deze raaklijn A_1'. Laten wij nu u_3 den bundel (β') doorloopen, dan zal 't tweemaal gebeuren, dat de punten A_1 en A_1' samenvallen; telkens als dit gebeurt, valt A_2 samen met D_1, zoodat dus D_1 een dubbelpunt is van de kromme door A_2 beschreven. Daar elke lijn door D_1 nog slechts één punt met deze kromme gemeen heeft, beschrijft A_2 een rationale kromme van den derden graad, die wij verder α_3 noemen. De punten $D_3, D_4 \ldots, D_8$ liggen op α_3, daar $D_2 B_9$ elk der lijnen $D_1 D_3, D_1 D_4 \ldots, D_1 D_8$ in één punt snijdt.

Beschouwen wij nu de meetkundige plaats van A_3.

Dadelijk is in te zien, dat D_1 een enkelvoudig en D_2 een drievoudig punt van deze meetkundige plaats is; immers α_3 wordt door $B_9 D_1$ nog in één punt, door $B_9 D_2$ nog in drie punten gesneden; op dezelfde wijze zien wij, dat $D_3, D_4, \ldots, D_8$ dubbelpunten zijn. Wij moeten nog onderzoeken, hoe vaak A_3 met B_9 samenvalt. Is weer A_2 een willekeurig punt van α_3 en u_3 de kromme uit (β') door A_2, dan snijdt de raaklijn, in B_9 aan u_3 getrokken, α_3 in drie punten A'_2. De punten $_2$ en A'_2 vormen een (1,3)-correspondentie, dus zuller er — daar een rationale kromme is — 4 coïncidenties zijn. Telkens als A_2 samenvalt met een der punten A_2', valt A_3 samen met B_9; daar op elke lijn door B_9 nog drie punten liggen van de meetkundige plaats van A_3, beschrijft A_3 dus een kromme van den zevenden graad, die wij verder α_7 zullen noemen. Dat B_9 een viervoudig punt van α_7 is, blijkt ook aldus. Valt A_2 met een der punten A_2' samen, dan is A_2 tevens 't tangentiaalpunt van B_9 op de kromme uit (β') door A_2. 't Aantal snijpunten van α_3 met de *tangentiaalkromme* van B_9 — d. w. z. de kromme, die de meetkundige plaats is der tangentiaalpunten van B_9 op de krommen van (β') — bedraagt vier, de snijpunten in de basispunten van (β') niet meegeteld; immers de tangentiaalkromme is van den vierden graad heeft in B_9 een drievoudig punt en gaat bovendien door $D_1, D_2, \ldots,$. Dus is B_9 een viervoudig punt van α_7 en deze van den zevenden graad. Uit 't aantal der dubbelpunten blijkt, dat ook α_7 een rationale kromme is; dit was te verwachten, daar zij punt voor punt met de lijn $D_2 B_9$ overeenstemt.

Wat de meetkundige plaats van A_4 betreft: dadelijk is in te zien, dat B_9 een dubbelpunt en D_2 een drievoudig punt is, verder dat $D_3, D_4, \ldots, D_8$ viervoudige punten zijn.

De tangentiaalkromme van D_1 wordt buiten de basispunten van (β') nog in 6 punten door α_7 gesneden; dit wijst er op, dat D_1 een

zesvoudig punt is van de meetkundige plaats van A^4, die dus van den twaalfden graad is, daar op elke lijn door D_1 nog 6 punten liggen. Op dezelfde wijze bepalen wij de meetkundige plaats der punten A_5, A_6, A_7 enz. de meetkundige plaatsen van A_{2n} en A_{2n+1} kunnen door Bernoulliaansch bewijs gevonden worden. Natuurlijk beschrijven al die punten rationale krommen. Voor ons doel is 't voorloopig voldoende op te merken, dat de meetkundige plaats van A_6 een achtvoudig punt in D_2 heeft; hieruit volgt n.l., dat op 8 krommen uit (β') de punten B_9 en D_1 een paar Steinersche punten van den derden graad vormen.

§ 9. Keeren wij tot ons uitgangspunt terug. Wij hebben gezien, dat de gezochte kromme j_x — de meetkundige plaats van 't negende drievoudige punt — tevens de meetkundige plaats is der punten, die met B_9 een paar Steinersche punten van den derden graad vormen. Op elke kromme uit (β') liggen buiten de basispunten nog 8 punten van j_x; verder zijn $D_1, D_2, \ldots, D_8$ achtvoudige punten van j_x.

Wij moeten nog nagaan, of ook B_9 op j_x ligt. Daarvoor zou B_9 moeten samenvallen met een punt, dat op een kromme v_3 uit (β') met B_9 een paar Steinersche punten van den derden graad vormt. 't Is echter gemakkelijk te bewijzen, dat een dergelijk samenvallen van twee Steinersche punten alleen in een dubbelpunt kan plaats vinden; voor de groep der negen buigpunten is dit onmiddellijk in te zien en voor de andere groepen van Steinersche punten van den derden graad is 't hieruit door projectie af te leiden. Nu is B_9 van geen der krommen uit (β') een dubbelpunt en ligt dus ook niet op j_x.

't Aantal snijpunten van j_x en u_3 bedraagt dus 72. Zoo vinden wij:

De kromme j_x is van den vier-en-twintigsten graad en heeft in elk der punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$ een achtvoudig punt.

§ 10. Eenige punten van j_x, die wij verder j_{24} zullen noemen, willen wij nader aanduiden. Zij wordt door de lijn $D_1 D_2$ in nog 8 punten gesneden; is P een dezer punten, dan bestaat er dus een c_9-bundel, waarvan elke kromme in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ en P drievoudige punten bezit. Is Q nog een willekeurig punt van $D_1 D_2$, dan moet ook een der krommen van den c_9-bundel door Q gaan; deze heeft dan echter met $D_1 D_2$ 10 punten gemeen en ontaardt dus in de lijn $D_1 D_2$ en een c_8, die in D_1, D_2 en P dubbelpunten en in $D_3, D_4, \ldots, D_8$ drievoudige punten heeft. Elk der 8 snijpunten van j_{24} met $D_1 D_2$ is dus tevens een dubbelpunt van een c_8, die met de lijn $D_1 D_2$ een c_9 met 9 drievoudige punten vormt. Deze uitkomst kan op 't eerste gezicht verwondering wekken; immers wij kunnen op

$D_1 D_2$ 11 punten aangeven, waarvan elk bij $D_1, D_2, \ldots, D_8$ 't negende drievoudig punt van een c_9 vormt. Van deze 11 punten vonden wij er slechts 8; 't zal echter blijken, dat de 3 andere een c_9 (en dus een c_9-bundel), bepalen, die wij reeds van te voren hebben uitgesloten.

Beschouwen wij daarvoor 't c_4-net $[\delta]$, bepaald door de drievoudige punten $D_3, D_4, \ldots, D_8$ en de dubbelpunten D_1 en D_2; de kromme van JACOBI van $[\delta]$ is van den een-en-twintigsten graad, heeft in D_1, D_2 vijfvoudige punten en wordt dus door $D_1 D_2$ in nog 11 punten gesneden. Er zijn dus 11 punten van $D_1 D_2$, waar een c_8 uit 't net $[\delta]$ nog een dubbelpunt kan hebben.

Denken wij ons nu nog een c_5, die in $D_3, D_4, \ldots, D_8$ dubbelpunten heeft en door D_1 en D_2 gaat; deze kromme, die aldus volkomen bepaald is, wordt door $D_1 D_2$ in nog 3 punten E, F en G gesneden. Elk dezer punten ligt op de kromme van JACOBI van δ, want c_5 vormt met de kromme c_3 uit (β'), die door E gaat, een c_8 uit $[\delta]$ en heeft buiten de basispunten nog een dubbelpunt in E; ook vormen deze beide krommen met de lijn $D_1 D_2$ een c_9, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ en E drievoudige punten bezit. Toch ligt E niet op j_{24}, want deze c_9 kan beschouwd worden als te bestaan uit een c_3 uit (β') en een c_6 en deze hebben wij bij voorbaat uitgesloten (§ 5). 't Is duidelijk, dat E, F en G wel liggen op de kromme j_9, aangehaald in § 4.

De 8 overige snijpunten van de kromme van JACOBI van $[\delta]$ met $D_1 D_2$ liggen tevens op j_{24}; zoo kunnen op elk der 28 lijnen $D_i D_k$ 8 punten van j_{24} aangegeven worden.

Verder wordt j_{24} door de kegelsnede $D_1, D_2, \ldots, D_5$ in nog 8 punten gesneden. Deze liggen tevens op de kromme van JACOBI van 't net $[\varepsilon]$ van krommen van den zevenden graad, die in $D_1, D_2, \ldots, D_5$ dubbelpunten en in D_6, D_7, D_8 drievoudige punten hebben. Deze kromme van JACOBI, die van den achttienden graad is, wordt door de kegelsnee $D_1, D_2, \ldots, D_5$ in nog 11 punten gesneden; echter liggen weer drie van die punten niet op j_{24}, n.l. de punten, waarin de kegelsnee gesneden wordt door de c_4, die in D_6, D_7, D_8 dubbelpunten heeft en door $D_1, D_2, \ldots, D_5$ gaat.

Zoo kunnen wij op elk der 56 kegelsneden $D_i D_k D_l D_m D_n$ 8 punten van j_{24} aanwijzen.

§ 11. Wij behandelen nu nog zeer beknopt 't algemeene geval:

ϱ is een willekeurig getal.

Gegeven zijn weer de willekeurig gekozen punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$; gevraagd wordt de meetkundige plaats van 't punt, dat met deze gegeven punten een stelsel van negen ϱ-voudige punten kan vormen

van een niet ontaarde kromme van den graad 3ϱ. Even als wij, bij 't beantwoorden van deze vraag voor 't geval $\varrho = 3$, gebruik gemaakt hebben van de resultaten, verkregen bij 't getal $\varrho = 2$, zoo kunnen wij de achtereenvolgende gevallen $\varrho = 4, 5 \ldots$ oplossen, daarbij steeds de resultaten van 't vorige geval gebruikende. Zoo brengen wij voor 't geval $\varrho = 4$ eerst een veranderlijke c_{12} aan, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ viervoudige punten bezit en een kromme u_3 uit den bundel (β') in een punt X aanraakt; hierna bepalen wij 't vaste punt, waarin de verbindingslijn der beide laatste snijpunten van c_{12} met u_3 voor de derde maal u_3 snijdt; enz.

Alvorens onze uitkomsten nader te formuleeren, moeten wij echter nog een opmerking maken. Wij vinden, dat een punt D_9, dat als negende ϱ-voudig punt van een niet ontaarde $c_{3\varrho}$ kan optreden, moet samenvallen met een der punten, die op een kromme van (β') met B_9 een paar Steinersche punten van den ϱ-den graad vormen. De meetkundige plaats van dit laatste punt is een kromme $c_{3(\varrho^2-1)}$, die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ $(\varrho^2 - 1)$-voudige punten heeft. Nu is echter gemakkelijk in te zien, dat in vele gevalle deze kromme ontaard zal zijn. Nemen wij b.v. $\varrho = 6$; tot de punten, die op een kromme uit (β') met B_9 Steinersche punten van den zesden graad vormen, behooren ook de punten, die met B_9 Steinersche punten van den tweeden of derden graad vormen. Dus moet $c_{3(\varrho^2-1)}$, die hier van den honderdvijfden graad is, ontaarden in de reeds beschouwde krommen j_9 en j_{24} en een kromme van den twee-en-zeventigsten graad die in $D_1, D_2, \ldots, D_8$ 24-voudige punten bezit.

Alleen de laatste kan nu beschouwd worden als de meetkundige plaats van 't negende zesvoudig punt eener niet ontaarde c_{18}. De beide krommen, de eerste: de meetkundige plaats van 't negende ϱ-voudige punt, de tweede: de meetkundige plaats van het punt, dat met B_9 een paar Steinersche punten van den ϱ-den graad vormt, vallen dus geheel samen als ϱ een priemgetal is; is daarentegen ϱ geen priemgetal, dan is de eerste een deel van de tweede. Zoo hebben wij dus gevonden:

De meetkundige plaats van 't negende ϱ-voudig punt valt geheel of gedeeltelijk samen met die der punten, die op de krommen uit (β') met B_9 een paar Steinersche punten van den ϱ^{den} graad vormen. De laatste snijdt elke kromme uit (β') buiten de basispunten nog in $(\varrho^2 - 1)$ punten, heeft in elk der punten $D_1, D_2, \ldots, D_8$ een (ϱ^2-1) voudig punt en is dus van den graad $3(\varrho^2 - 1)$. De eerstgenoemde kromme valt geheel met deze samen, als ϱ een priemgetal is; is ϱ geen priemgetal, dan is haar graad en haar menigvuldigheid in de basispunten gemakkelijk uit de overeenkomstige getallen van de tweede kromme te berekenen.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" III.

In de vorige mededeelingen[1]) hebben wij verondersteld dat in het stelsel vloeistof-damp noch binair of ternair maximum of minimum noch een zadelpunt optreedt; tevens hebben wij ons tot het optreden van twee driephasendriehoeken beperkt.

Wij zullen thans eerst het geval bespreken, dat in het ternaire stelsel een punt met minimumdampspanning optreedt.

Wij denken ons dat in fig. 1 (I) de vloeistoflijn de en de damplijn d_1e_1 van het heterogene veld LG de verzadigingslijn van F omsluiten, zoodat wij een diagram als in fig. 1 krijgen. De verzadigingslijn van F wordt hier door het vloeistofveld L, dit door het heterogene veld LG en dit weer door het dampveld omsloten. Alle met F verzadigde vloeistoffen treden dus bij de beschouwde P en T in stabielen toestand op.

Bij drukverlaging trekt het vloeistofveld zich samen om tegelijk met het heterogene veld LG in een punt te verdwijnen. Dit punt stelt, voor de beschouwde temperatuur, de vloeistof en den damp voor, die bij den minimumdruk van het stelsel vloeistof + gas met elkaar in evenwicht kunnen zijn. Dit punt kan zoowel binnen als buiten de verzadigingslijn van F vallen. Daar bij lagere temperaturen het veld FL over het algemeen groot, bij temperaturen in de nabijheid van het smeltpunt van F echter klein is, zoo zal bij hoogere temperaturen het beschouwde punt in het algemeen buiten, bij lagere temperaturen zoowel binnen als buiten de verzadigingslijn van F liggen.

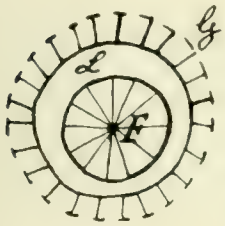


Fig. 1.

Wij beschouwen nu eerst het geval dat het punt met minimumdampdruk buiten de verzadigingslijn van F valt, of met andere woorden, dat het vloeistof- en het heterogene veld in een punt buiten de verzadigingslijn van F verdwijnen.

Gaat men nu van fig. 1 uit en verlaagt men den druk dan nadert de vloeistoflijn van het heterogene veld de verzadigingskurve van F en raakt deze bij eene bepaalde temperatuur. Het nu optredende diagram kan men uit fig. 2 (I) afleiden, als men zich daarin de verzadigingskurve van F door de kurven de en d_1e_1 omsloten denkt. De bij verdere drukverlaging optredende diagrammen kunnen door de fig. 3 (I), 4 (I), 5 (I), 6 (I) of 3 (I), 8 (I), 9 (I) en 10 (I) worden voorgesteld. Men moet zich dan echter in ieder dezer figuren

[1]) I. Deze verslagen 546. II. Ibid. 844.

de kurven $d\,e$ en $d_1\,e_1$ zoo gekromd denken, dat zij het vloeistofveld geheel omsluiten; zij verdwijnen ten slotte in het punt met den minimumdampdruk.

Hieruit volgt nu dat zoowel de vloeistof als de damp van het driephasenevenwicht $F + L + G$ eene gesloten kurve, zooals in fig. 7 (I) of 11 (I) doorloopt; de verzadigingslijn onder eigen dampdruk is dus weer circumphasig, de bijbehoorende damplijn circum- of exphasig.

Beschouwt men temperaturen zeer dicht bij het smeltpunt van F, dan vindt men, evenals in de mededeeling I, dat de verzadigingslijn onder eigen dampdruk exphasig wordt en dat men diagrammen, zooals in fig. 12 (I) en 13 (I) krijgt.

Wij beschouwen thans het geval dat het punt met minimumdampdruk binnen de verzadigingslijn van F valt, of met andere woorden, dat het vloeistof- en het heterogene veld in een punt binnen de verzadigingslijn van F verdwijnen.

Wij gaan weer van fig. 1 uit en verlagen den druk, eerst tot er raking van vloeistof- en verzadigingskurve optreedt, daarna tot beide kurven elkaar snijden. Wij krijgen nu een diagram, zooals fig. 3 (I), waarin men zich echter de verzadigingskurve van F door het heterogene veld $L\,G$ omsloten moet denken.

Bij verdere drukverlaging kunnen nu de vloeistoflijn van het heterogene veld en de verzadigingslijn van F elkaar nogmaals raken, zoodat er bij verdere drukverlaging twee nieuwe driephasendriehoeken optreden; wij krijgen dan een diagram, zooals fig. 2, met vier driephasendriehoeken. Het vloeistofveld bestaat nu uit de twee van elkaar gescheiden stukken $apgq$ en $brhs$, het heterogene veld eveneens uit twee van elkaar gescheiden deelen, nl. a_1g_1gpa en b_1h_1hsb, terwijl het dampveld een samenhangend geheel vormt.

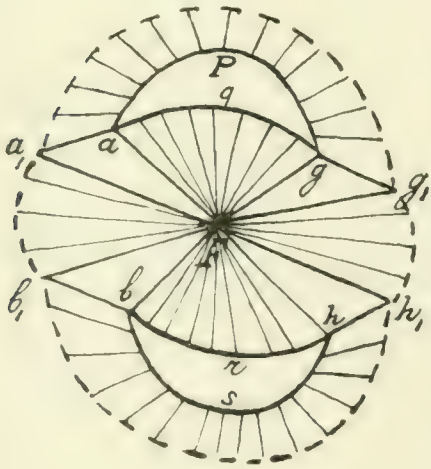


Fig. 2.

Men vindt in fig. 2 de volgende evenwichten.

Kurve a_1g_1 stelt dampen voor, in evenwicht met vloeistoffen der kurve apg;

Kurve b_1h_1 stelt dampen voor, in evenwicht met vloeistoffen der kurve bsh;

Kurve a_1b_1 en g_1h_1 stelt dampen voor, in evenwicht met de vaste stof F;

Kurve apg stelt vloeistoffen voor, in evenwicht met dampen der kurve a_1g_1;

Kurve bsh stelt vloeistoffen voor, in evenwicht met dampen der kurve b_1h_1;

Kurve aqg en brh stelt vloeistoffen voor, verzadigd met de vaste stof F.

Brengt men bij de temperatuur en den druk, waarvoor fig. 2 geldt, de drie komponenten bij elkaar, dan vormt zich, naar gelang der ligging van het figureerende punt binnen:

het gasveld . . . . . een onverzadigde damp;
het vloeistofveld. . . een onverzadigde oplossing;
$apgg_1a_1$ . . . . . een damp van a_1g_1 + een vloeistof van apg;
$bshh_1b_1$ . . . . . een damp van b_1h_1 + een vloeistof van bsh;
a_1b_1F . . . . . een damp van a_1b_1 + vast F;
g_1h_1F . . . . . een damp van g_1h_1 + vast F;
$aqgF$ . . . . . een vloeistof van aqg + vast F;
$brhF$ . . . . . een vloeistof van brh + vast F;
aa_1F . . . . . damp a_1 + vloeistof a + vast F;
bb_1F . . . . . „ b_1 + „ b + „ F;
gg_1F . . . . . „ g_1 + „ g + „ F;
hh_1F . . . . . „ h_1 + „ h + „ F.

Bij verdere drukverlaging trekt de vloeistoflijn apg en hsb, die het vloeistofveld omsluit, zich nog meer samen, zoodat eenerzijds de punten a en g, anderzijds b en h samenvallen. Als a en g bij een druk P samenvallen, dan is dit eveneens met hunne geconjugeerde punten a_1 en g_1 het geval; de beide driehoeken Fa_1a en Fg_1g vallen dan volgens eene rechte lijn samen en de druk P is voor het stelsel $F + L + G$ een minimumdruk. Hetzelfde geldt als de beide driehoeken Fbb_1 en Fhh_1 samenvallen.

Nadat de vier driephasendriehoeken door drukverlaging uit fig. 2 verdwenen zijn, vormt de in fig. 2 uit de twee takken a_1b_1 en g_1h_1 bestaande dampverzadigingslijn van F eene gesloten kurve, die zoowel het heterogene veld LG als de verzadigingslijn van F omsluit. Bij deze drukken kunnen dus alleen onverzadigde en de met vast F verzadigde dampen in stabielen toestand optreden.

Uit eene beschouwing van het evenwicht $F + L + G$ blijkt, dat de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F eene het punt F omsluitende kurve is, waarop thans echter twee punten met maximum- en twee met minimumdampdruk voorkomen. Hetzelfde

geldt voor de bijbehoorende dampkurve, die de vorige kurve omsluit. Elk maximum- of minimumpunt van de eene kurve ligt met het daarbijbehoorende maximum- of minimumpunt van de andere kurve en het punt F op eene rechte lijn.

Wij hebben boven aangenomen dat, als het vloeistof- en het heterogene veld in een punt binnen de verzadigingslijn van F verdwijnen, er vier driephasendriehoeken, zooals in fig. 2, optreden. Men kan zich echter ook voorstellen dat de vloeistoflijn van het heterogene veld LG zich in fig. 1 zoo samentrekt, dat zij de verzadigingslijn van F slechts in twee punten snijdt; er onstaan dan ook slechts twee driephasendriehoeken.

De verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F en de bijbehoorende vloeistoflijn zijn dan beide circumphasig en vertoonen een punt met maximum- en een met minimumdampspanning.

Als het vloeistofveld bij de eene temperatuur binnen en bij eene andere temperatuur buiten de verzadigingslijn van F verdwijnt, dan zal het bij eene bepaalde temperatuur in een punt der verzadigingslijn verdwijnen. Onder alle bij deze temperatuur met F verzadigde en met damp in evenwicht zijnde oplossingen is er dan ééne, die met een damp van dezelfde samenstelling in evenwicht is. De verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F en de bijbehoorende damplijn raken elkaar dan in het punt met den minimumdampdruk.

Wij hebben boven gezien, dat er verzadigingslijnen van F onder eigen dampdruk bestaan, die twee dampspanningsmaxima en twee dampspanningsminima vertoonen. Dergelijke Kurven moeten zich natuurlijk kunnen omzetten in Kurven met één maximum en één minimum; dit geschiedt doordat een maximum en minimum der eerste Kurve samenvallen, waardoor het tusschen deze beide punten liggende deel dezer Kurve verdwijnt en twee andere deelen zich in elkaar voortzetten.

Wij hebben boven de verzadigingslijn onder eigen dampdruk met twee maxima en twee minima afgeleid in de veronderstelling, dat het vloeistofveld ergens binnen de verzadigingslijn van F verdwijnt. Men kan zich echter ook dergelijke gevallen denken als dit verdwijnen in een punt buiten de verzadigingslijn van F plaats vindt. Men denke zich daartoe, dat in fig. 1 de vloeistoflijn van het heterogene veld LG zich samentrekt, om in een punt buiten de verzadigingslijn van F te verdwijnen.

Na de raking van vloeistoflijn en verzadigingslijn treden twee snijpunten op; treedt nu geen nieuwe raking op dan vallen deze snijpunten ten slotte samen in een raakpunt, zoodat de verzadigings-

lijn onder eigen dampdruk slechts één maximum en één minimum vertoont.

Treedt echter, nadat zich de eerste twee snijpunten gevormd hebben, een tweede raakpunt op, dan heeft men daarna vier snijpunten, waarvan er eerst twee en daarna de twee andere tot een raakpunt samenvallen, zoodat er in het geheel vier raakpunten ontstaan. De verzadigingslijn onder eigen dampdruk vertoont dan twee maxima en twee minima.

Als overgangsgeval zou het kunnen gebeuren dat het tweede raakpunt, dat na de vorming der twee eerste snijpunten optreedt, met een dezer snijpunten samenviel, zoodat er een raakpunt der tweede orde ontstond. Bij verdere drukverandering traden dan weder twee snijpunten op, die ten slotte in een nieuw raakpunt samenvallen. De verzadigingslijn onder eigen dampdruk is dan de overgangsvorm tusschen die met één maximum en één minimum en die met twee maxima en twee minima.

Na de voorgaande beschouwingen zal het wel onnoodig zijn het geval te behandelen, dat in het stelsel vloeistof-damp een dampspanningsmaximum of een zadelpunt optreedt; wij komen later hierop en op enkele eigenaardige kookpuntslijnen misschien nog terug.

Wij zullen thans eens nagaan wat er gebeurt, als wij de verbinding F alleen nemen en deze verwarmen. Denkt men zich F bij lage temperatuur in eene luchtledige ruimte gebracht, dan zal een deel dezer verbinding F verdampen en vormt zich het evenwicht: vast F + damp F. Bij temperatuursverhooging stijgt de dampdruk van F; in een P, T-diagram krijgen wij dus eene kurve, zooals aK der fig. 3, namelijk de sublimatiekurve der stof F. Bij eene

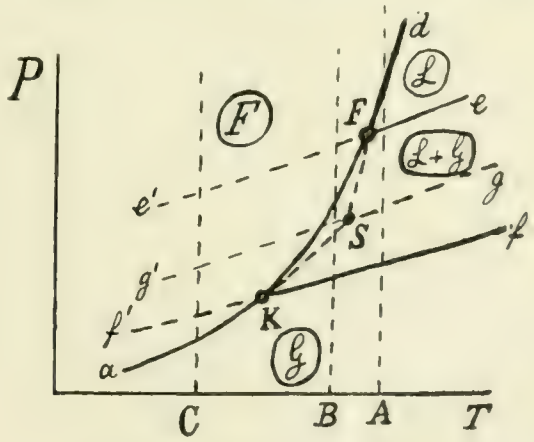


Fig. 3.

bepaalde temperatuur T_k en druk P_k vormt zich nu eene oneindig kleine hoeveelheid vloeistof; deze heeft natuurlijk niet de samenstelling F, maar eene andere samenstelling K. Daar er zich nog slechts eene oneindig kleine hoeveelheid vloeistof gevormd heeft, heeft de damp nog steeds de samenstelling F. Het punt K is dus het eindpunt der sublimatielijn, door VAN DER WAALS in binaire stelsels het bovenste sublimatiepunt der verbinding genoemd.

Verhoogt men de temperatuur verder b.v. tot T'', dan smelt er meer van de verbinding; er ontstaat dan het driephasenevenwicht $F + L + G$, waarin nòch L nòch G de samenstelling F hebben. L en G hebben zulke samenstelling, dat men uit beide de vaste stof F kan vormen; de drie figureerende punten liggen dus op eene rechte lijn. Ook zijn L en G steeds in hoeveelheden aanwezig, die aan de reactie $L + G \rightarrow F$ aequivalent zijn; L en G zijn dus steeds in zulke hoeveelheden aanwezig, dat men uit beide F kan vormen zonder dat er L of G overblijft.

In het algemeen kan het driephasenevenwicht $F + L + G$ bij de temperatuur T'' bij eene geheele reeks van drukken bestaan, nl. bij de drukken, die voorkomen op de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van de vaste stof F bij de temperatuur T''. Daar in dit bijzondere geval tusschen de drie phasen eene phasenreaktie mogelijk is, of met andere woorden, daar de punten F, L en G op eene rechte lijn liggen, zoo bestaat het driephasenevenwicht hier slechts bij een bepaalden druk, nl. de maximum- of minimumdruk, die op de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F bij de temperatuur T'' optreden. In dit bijzondere geval is het, zooals later blijken zal, de minimumdruk.

Bij verdere temperatuursverhooging smelt steeds meer van de stof F en veranderen L en G hunne samenstelling; wij zullen daarbij het volume zóó regelen, dat er slechts oneindig weinig damp is, waardoor de druk natuurlijk niet verandert. Stelt men druk en temperatuur graphisch voor, dan ontstaat eene Kurve, zooals Kurve KF der fig. 3.

Eindelijk komen wij nu aan eene temperatuur en bijbehoorenden druk, waarbij alle vaste F gesmolten is; daar wij steeds, of ten minste in de laatste oogenblikken, gezorgd hebben, dat er slechts oneindig weinig damp aanwezig is, zoo heeft de vloeistof nu de samenstelling F; de damp heeft eene geheel andere samenstelling D.

Daar vaste stof F en vloeistof nu dezelfde samenstelling hebben, zoo hebben wij het smeltpunt van F bereikt. Regelt men nu druk en temperatuur verder zóó, dat de vaste stof F met zijn smelt in evenwicht blijft, dan doorloopt het stelsel de smeltlijn Fd der fig. 3.

Hierbij is aangenomen dat het volume v van de vaste stof kleiner is dan het volume V van haar smelt. Is dit niet het geval, dan gaat de smeltlijn Fd van F uit naar lagere temperaturen; VAN DER WAALS heeft in binaire stelsels het beginpunt F der smeltlijn het minimumsmeltpunt van de vaste stof F genoemd.

Wij hebben dus nu de stof F gedwongen te doorloopen

a. de sublimatielijn aK

b. de driephasenlijn KF

c. de smeltlijn Fd,

we kunnen echter ook nog andere lijnen beschouwen.

In het bovenste sublimatiepunt K hebben wij nl. vast $F+$ damp $F+$ oneindig weinig vloeistof. Wij vergrooten nu het volume tot de vaste stof F zich geheel in damp heeft omgezet, of wel, wij nemen de vaste stof weg. Wij hebben dan het stelsel: damp $F+$ oneindig weinig vloeistof of wij kunnen ook zeggen, een damp F, die met eene vloeistof in evenwicht kan zijn. Verhoogt men de temperatuur, dan zal de damp F blijven bestaan; hij is dan echter niet meer met vloeistof in evenwicht. Om weer eene oneindig kleine hoeveelheid vloeistof te kunnen vormen, of met andere woorden, om den damp weer met eene vloeistof in evenwicht te brengen, zal men in het algemeen den druk moeten verhoogen.

Men kan dus bij temperatuursverhooging den druk steeds zóó regelen, dat een damp van de samenstelling F in evenwicht is met eene oneindig kleine hoeveelheid vloeistof, die hare samenstelling natuurlijk met de temperatuur verandert. Stelt men druk en temperatuur in fig. 3 voor, dan ontstaat kurve Kf dezer figuur.

In het minimumsmeltpunt F kunnen wij van het stelsel vast $F+$ vloeistof $F+$ oneindig weinig damp uitgaan, nadat wij daaruit eerst de vaste stof F hebben verwijderd. Verhoogt men nu de temperatuur, dan kan men den druk steeds zóó regelen, dat deze vloeistof van de samenstelling F in evenwicht is met een oneindig kleine hoeveelheid damp, die zijne samenstelling natuurlijk met de temperatuur verandert. De overeenkomstige P,T-lijn is in fig. 3 door kurve Fe voorgesteld.

Daar op de lijn eF eene vloeistof van de samenstelling F met damp in evenwicht is, zoo zullen wij deze lijn de verdampingslijn van F noemen. Op de lijn Kf is een damp van de samenstelling F in evenwicht met vloeistof; wij zullen Kf daarom de kondensatielijn van F noemen. De metastabiele verlengden van Fe en Kf zijn in de figuur door Fe' en Kf' voorgesteld. In het punt F komen dus drie kurven samen, nl. de smeltlijn (Fd), de verdampingslijn (Fe) en de driephasenlijn (FK); in het punt K komen eveneens drie

kurven samen, nl. de sublimatielijn (aK), de driephasenlijn (KF) en de condensatielijn (Kf).

De metastabiele verlengden van de sublimatielijn aK en de smeltlijn dF snijden elkaar in een punt S; bij deze temperatuur T_S en druk P_S treedt nu in metastabielen toestand het evenwicht: vast F + vloeistof F + damp F op. Als de stof F zich dus als eene enkelvoudige stof gedroeg, die alleen eene vloeistof en een damp van dezelfde samenstelling kan geven, dan zou S het tripelpunt van de stof F voorstellen; door het optreden van het driephasenevenwicht $F + L + G$ is dit tripelpunt hier echter metastabiel. Door dit metastabiele tripelpunt S gaat nu, behalve de sublimatie- en de smeltkurve van F, ook nog de verdampingslijn $g'Sg$ van F. Deze stelt het in metastabielen toestand optredende evenwicht vloeistof F + damp F voor; op deze Kurve $g'Sg$ hebben dus vloeistof en damp beide de samenstelling F en niet, zooals op $f'Kf$, alleen de damp en zooals op $e'Fe$ alleen de vloeistof. Wij zullen de Kurve $g'Sg$ de theoretische verdampingslijn noemen.

Om te onderzoeken welke toestanden der stof F door de punten der verschillende velden voorgesteld worden, nemen wij deze stof in een toestand, die aan een punt der sublimatielijn aK beantwoordt. Wij hebben dan vast F + damp F. Uit eene beschouwing wat er bij warmtetoe- of -afvoer, of bij volumevergrooting of -verkleining plaats vindt, leidt men nu af: rechts van en beneden de lijn aK is het dampveld, links van en boven de lijn aK is het vaste veld van F.

Op overeenkomstige wijzen voor punten der andere lijnen handelend, vindt men dat er vier velden te onderscheiden zijn, nl. een gasveld, in de figuur door een omcirkelde G; een vast veld, in de figuur door een omcirkelde F, een vloeistofveld, in de figuur door een omcirkelde L en een vloeistof-gasveld, in de figuur door eene omcirkelde $L + G$ aangegeven. Brengt men dus de stof F op een temperatuur en onder een druk, met een punt van het vaste veld overeenkomend, dan is de stof F vast; brengt men ze op eene temperatuur en onder een druk, met een punt van het vloeistof-gasveld overeenkomend, dan splitst F zich in vloeistof en gas, enz.

Wij zullen fig. 3 ook nog eens beschouwen in verband met de vroeger beschouwde verzadigingslijnen van F en de vloeistof- en damplijnen van het heterogene veld $L + G$. Wij kiezen daartoe eerst eene met het punt A der fig. 3 overeenkomende temperatuur T_A en een zeer hoogen druk, zoodat wij ons in het vaste veld bevinden. Bij drukverlaging komen wij dan van het vaste veld in het vloeistofveld, daarna in het vloeistof-gasveld en ten slotte in het

gasveld. Kiest men eene met het punt B der fig. 3 overeenstemmende temperatuur T_B dan doorloopt de stof F bij drukverlaging eerst het vaste veld, daarna het vloeistof-gas- en ten slotte het gasveld. Drukverlaging bij de temperatuur T_C brengt de stof van het vaste veld in het gasveld over.

Wij gaan nu van de temperatuur T_A uit en een zeer hoogen druk; het overeenkomstige diagram bestaat dan uit fig. 1 (I), waarin echter nog het gasveld en het heterogene veld $L + G$ dezer figuur ontbreekt. Het is nu duidelijk dat de verbinding F alleen in vasten toestand kan bestaan; zij kan natuurlijk wel met eene vloeistof in evenwicht zijn, maar deze vloeistof kan zich niet vormen, tenzij men bij de verbinding een weinig van minstens een harer komponenten voegt. De zuivere verbinding F, die wij thans nog beschouwen, kan alleen in vasten toestand optreden.

Bij drukverlaging trekt de verzadigingslijn van F zich samen om ten slotte met het punt F der fig, 1 (I) samen te vallen. Bij dezen druk treedt dus het evenwicht vast F + vloeistof F op, zoodat wij in fig. 3 van het vaste veld naar een punt der smeltlijn Fd overgaan. Het heterogene veld $L + G$ der fig. 1 (I) kan bij dezen druk reeds al of niet verschenen zijn; het heeft zich in ieder geval echter nog niet tot het punt F dezer figuur uitgebreid.

Daar bij verdere drukverlaging de verzadigingslijn van F uit fig. 1 (I) verdwijnt (wij nemen nl. om met fig. 3 in overeenstemming te blijven $V > v$), zoo ligt F thans in het vloeistofveld der fig. 1 (I). Wij moeten dus ook in fig. 3 in het vloeistofveld komen. Daar bij verdere drukverlaging het gasveld der fig. 1 (I) zich verder uitbreidt, zoo gaat bij een bepaalden druk de vloeistoflijn $e\ d$ van het heterogene veld door het punt F. Dit beteekent dat de vloeistof F in evenwicht kan zijn met damp. Dit is in overeenstemming met fig. 3; wij gaan daarin nl. van het vloeistofveld op de lijn Fe.

Bij verdere drukverlaging schuift nu het heterogene veld $L + G$ over het punt F heen; de verbinding F splitst zich nu in eene vloeistof der vloeistoflijn en in een damp van de damplijn, die bij verdere drukverlaging steeds van samenstelling veranderen. De verbinding F doorloopt dus het vloeistof-gasveld, wat met fig. 3 in overeenstemming is. Dit duurt zoolang, tot bij verdere drukverlaging de damplijn van het heterogene veld door punt F gaat. Dit beteekent dat een damp F in evenwicht kan zijn met een vloeistof; dit is weer in overeenstemming met fig. 3; wij gaan daarin nl. van het vloeistof-gasveld op kurve Kf over. Bij verdere drukverlaging schuift het gasveld van fig. 1 (I) over het punt F, zoodat in overeenstemming met fig 3, de verbinding F slechts in dampvorm kan optreden.

Tusschen de vloeistoflijn $d\ e$ en de damplijn $d_1\ e_1$ van het heterogene veld $L + G$ der fig. 1 (I) ligt de projektie van de snijlijn van het vloeistof- en het dampblad van het ζ-vlak. Deze snijlijn geeft eene reeks van oplossingen aan, die ieder met een damp van dezelfde samenstelling in evenwicht kunnen zijn; al deze vloeistoffen en dampen zijn echter metastabiel en vallen uit elkaar in een vloeistof van de vloeistoflijn en een damp van de damplijn van het heterogene veld $L + G$. Wij zullen deze snijlijn de theoretische vloeistof-damplijn noemen.

Daar deze theoretische vloeistof-damplijn bij een bepaalden druk door het punt F gaat, zoo bestaat bij dezen druk het evenwicht: vloeistof F + damp F in metastabielen toestand; wij hebben dus een punt van de theoretische verdampingslijn Sg der fig. 3, en het is tevens duidelijk dat deze in het vloeistof-gasveld der fig. 3 moet liggen.

Wij kiezen nu eene temperatuur T_B lager dan T_A; dit zal tengevolge hebben, dat bij T_B de verzadigingslijn van F eerst bij een lageren druk verdwijnt als bij T_A. Wij kiezen T_B nu zoo laag, dat bij drukverlaging de verzadigingslijn van F nog niet verdwenen is als de vloeistoflijn van het heterogene veld door het punt F gaat; T_B is dus lager dan het minimumsmeltpunt van F. Kiezen wij nu een zeer hoogen druk, dan zal het overeenkomstige diagram bestaan uit fig. 1 (I), waarin echter nog het gasveld en het heterogene veld $L + G$ ontbreken. Bij drukverlaging ontstaat nu eerst fig. 1 (I), daarna fig. 2 (I) en verder fig. 3 (I); de verbinding F treedt bij deze drukken nog steeds in vasten toestand op, zoodat zij zich in het vaste veld der fig. 3 bevindt. Bij een bepaalden druk zal nu in fig. 3 (I) het tusschen de punten a en b liggende metastabiele stuk der vloeistoflijn $d\ a\ b\ e$ door het punt F gaan; dit beteekent dat eene vloeistof van de samenstelling F met damp in evenwicht kan zijn; dit kan echter alleen in metastabielen toestand; in stabielen toestand treedt F alleen nog vast op. Wij bevinden ons dus in fig. 3 in het vaste veld op een punt der metastabiele Kurve $e'\ F$.

Bij verdere drukverlaging onstaat uit fig. 3 (I) nu fig. 4 (I) of 8 (I); wij kiezen T_B echter eerst zóó, dat bij drukverlaging de dampverzadigingslijn van F nog niet verdwenen is, als de damplijn van het heterogene veld door het punt F gaat. T_B is dus, in overeenstemming met fig. 3, gekozen, lager dan het minimumsmeltpunt en hooger dan het bovenste sublimatiepunt der verbinding F. In gevolge deze aanname zet fig. 3 (I) zich bij drukverlaging dus in fig. 4 (I) en daarna bij een bepaalden druk in fig. 5 (I) om. Bij dezen druk smelt de verbinding F, die tot nog toe vast was, onder vorming van den

damp m_1 en de vloeistof m; wij gaan in fig. 3 dus van het vaste veld naar een punt der driephasenlijn KF over.

Bij verdere drukverlaging splist F zich nu in vloeistof en gas; wij gaan dus in fig. 3 van de lijn KF naar het vloeistof-gasveld. Bij verdere drukverlaging gaat bij een bepaalden druk de dampkurve $e_1 d_1$ van fig. 5 (I) door het punt F; dit beteekent dat een damp van de samenstelling F met een vloeistof in evenwicht kan zijn. De verbinding F gaat in fig. 3 dan van het vloeistof-gasveld over op de lijn Kf. Bij verdere drukverlaging ontstaat nu fig. 6 (I), het punt F ligt nu in het dampveld, zoodat de verbindig F nog slechts in dampvorm kan optreden. In fig. 3 gaan wij dus van de lijn Kf over naar het gasveld.

Tusschen fig. 3 (I), waarin wij het metastabiele deel $a\,b$ der vloeistoflijn $d\ a\ b\ e$ door het punt F en fig. 5 (I), waarin wij ons de damplijn $d_1\ e_1$ door het punt F denken, moet natuurlijk eene andere liggen, waarbij de theoretische vloeistof-damplijn door het punt F gaat. Dit beteekent, dat men in fig. 3 bij de temperatuur T_B tusschen de kurven $e'F$ en Kf een punt der kurve $g'Sg$ moet vinden. Gaat deze theoretische dampkurve reeds door het punt F, alvorens bij drukverlaging fig. 5 (I) ontstaat, dan ligt het snijpunt van $g'Sg$ met de vertikale lijn in het punt B der fig. 3 boven de diephasenlijn; gaat deze theoretische lijn echter eerst door het punt F, nadat bij drukverlaging fig. 5 ontstaan is, dan ligt het zooeven beschouwde snijpunt in fig. 3 beneden de driephasenlijn. Deze uitkomsten zijn, zooals uit fig. 3 volgt, met deze figuur in overeenstemming.

Ook de ligging van de metastabiele sublimatielijn KS en van de metastabiele smeltlijn FS zijn op deze wijze te vinden. Wij zullen hier nog slechts even de ligging van het tripelpunt S bepalen. In dit punt bestaat er evenwicht tusschen vast F + vloeistof F + damp F.

Het evenwicht vloeistof F + damp F vordert dat de theoretische vloeistof-damplijn door het punt F gaat; treedt dit evenwicht in stabielen toestand op, dan moeten tevens de vloeistof- en de damplijn van het heterogene veld door het punt F gaan; dit is het geval, als er toevallig in F een ternair maximum-, minimum- of zadelpunt optreedt. Treedt dit evenwicht echter in metastabielen toestand op, dan gaan vloeistof- en damplijn van het heterogene veld niet door F en ligt F dus tusschen beide in. Daar nu verder uit de evenwichten vast F + vloeistof F en vast F + damp F volgt, dat de verzadigings- en de dampverzadigingslijn van F in het punt F tot een punt samenvallen, zoo moet het metastabiele tripelpunt S in het vloeistof-gasveld der fig. 3 liggen.

Wij kiezen nu eene temperatuur T_C (fig. 3) lager dan het bovenste

sublimatiepunt T_k der fig. 3; de dampverzadigingslijn van F is dus nog niet verdwenen, als de damplijn van het heterogene $L + G$ door het punt F gaat. Van hooge drukken uitgaande ontstaat bij drukverlaging dan eerst fig. 1 (I), waarin eerst nog gas- en heterogeenveld ontbreken, daarna fig. 1 (I), 2 (I) en 3 (I), die zich thans in fig. 8 (I) omzet; daarna ontstaan fig. 9 (I) en 10 (I) en ten slotte eene figuur, die wij fig. 10a zullen noemen en die uit fig. 10 (I) ontstaat, als de dampverzadigingslijn van F met het punt F samenvalt.

Gedurende deze drukverlaging treedt, zooals uit de figuren blijkt, in stabielen toestand de stof F alleen vast op; de stof F doorloopt dus het vaste veld van fig. 3. Eerst als de druk zoover verlaagd is, dat fig. 10a optreedt, kan vast F met damp F in evenwicht zijn. Wij gaan dan in fig. 3 van het vaste veld over naar een punt der sublimatielijn $a\,K$.

Bij verdere drukverlaging verdwijnt uit fig. 10a de dampverzadigingslijn van F, zoodat F binnen het gasveld ligt; F kan dus alleen in dampvorm optreden, zoodat wij in fig. 3 in het dampveld overgaan.

Bij den overgang van fig. 3. (I) in fig. 8 (I) doorloopt de stof F verschillende metastabiele toestanden. Bij drukverlaging gaat eerst nl. het metastabiele stuk $a\,b$ der vloeistoflijn, daarna de theoretische vloeistof-damplijn en verder het metastabiele stuk $a_1\,b_1$ der damplijn van het heterogene veld $L + G$ door het punt F. Dit stemt ook met fig. 3 overeen; bij drukverlaging bij de temperatuur T_C ontmoet men nl. in het vaste veld achtereenvolgens de metastabiele kurven $e'\,F$, $g'\,S$ en $f'\,K$.

Wij zullen, als in een stelsel vloeistof-gas eene vloeistof en een damp van dezelfde samenstelling in evenwicht zijn, dit een singulier punt van het stelsel $L + G$ noemen. Het optreden van zoo'n punt heeft geen invloed op fig. 3, tenzij dit toevalliger wijze met het punt F van een der vroeger beschouwde figuren samenvalt. Zulk singulier punt, dat bij elke T slechts bij een bepaalde P optreedt, doorloopt in den komponentendriehoek eene kurve, die toevalligerwijze door F kan gaan. Is dit het geval dan gaan, voor de bijbehoorende P en T, als dit punt een zadelpunt is, de damp- en vloeistoflijn van het heterogene veld $L + G$ en de theoretische vloeistof-damplijn door F; is dit punt een maximum- of minimumpunt, dan vallen deze drie lijnen in F samen. Hieruit volgt dat in fig. 3 het singuliere punt steeds tegelijkertijd op de lijnen $g'\,S\,g$, $e'\,F\,e$ en $f'\,K\,f$ moet liggen. Het samenvallen van een singulier punt met het punt F heeft dus tengevolge dat de bovengenoemde drie kurven der fig. 2 een punt gemeen hebben; uit andere beschouwingen volgt, dat zij elkaar raken.

Dit raakpunt kan zoowel in het vaste als in het vloeistof-gasveld liggen; in het eerste geval is het stelsel vloeistof F + damp F metastabiel, in het tweede stabiel.

Dit raakpunt kan, maar dit zou nog grootere toevalligheid zijn, ook met het punt S der fig. 3 samenvallen. Het stelsel vast F + vloeistof F + damp F zou dan in stabielen toestand optreden en sublimatie- en smeltkurve zouden zich dan tot in punt S voortzetten.

(*Wordt vervolgd*)

Scheikunde. — De heer HOLLEMAN biedt namens de heeren S. C. J. OLIVIER en J. BÖESEKEN een mededeeling aan over "*Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van* FRIEDEL en CRAFTS".

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

Er zijn reeds dynamische onderzoekingen verricht met $AlCl_3$ of analoge stoffen als katalysator.

De eerste zijn die van A. SLATOR [1]), die de inwerking van chloor op benzol in tegenwoordigheid van $SnCl_4$ en $FeCl_3$ onderzocht.

Gemeten werd het verbruik van het halogeen in oplossing van overmaat benzol en gevonden, dat dit verliep volgens het reactieschema van de eerste orde, waarbij de constante evenredig was aan de hoeveelheid van den katalysator.

Men kan daaruit het besluit trekken, dat de katalysator constant actief is; dat zijne werking door geen der reactie-produkten belangrijk veranderd wordt.

Vervolgens noemen wij het onderzoek van B. D. STEELE [2]), die de ketonsynthese en de vorming van phenyltolylmethaan onder invloed van $AlCl_3$ en $FeCl_3$ heeft bestudeerd, waarbij de gang der reactie door bepaling van het ontwikkelde zoutzuurgas werd vastgesteld.

Hoewel deze methode van werken o. i. (zie Proefschrift S. C. J.

[1]) Proc. **19**, 135 (1903); Journ. Chem. Soc. **83**, 729 (1903); Zeits. phys. Ch. **45**, 513 (1903).

L. BRUNER heeft vóór dien tijd wel metingen verricht over de bromeering van benzol, maar als katalysator werd daarbij jodium gebezigd, dat niet direkt vergelijkbaar is met $AlCl_3$, en daarenboven werd niet voldoende in aanmerking genomen, dat het broom zich met den katalysator vereenigt (zie Proefschrift S. C. J. OLIVIER).

Ook SLATOR heeft jodium als katalysator gebezigd. Hoewel dit onderzoek uit het oogpunt van de benzolsubstitutie zeer interessant is, moge dit gedeelte om de opgegeven reden onbesproken blijven.

[2]) Journ Chem. Soc. **83**, 1470 (1903).

Olivier) geen nauwkeurige resultaten laat verwachten, werd voor de ketonsynthese door hem waarschijnlijk gemaakt, dat, wanneer de verhouding $AlCl_3 : C_6H_5COCl$ kleiner dan of hoogstens = de eenheid was, de reactie van de eerste orde was. Voor een overmaat $AlCl_3$ zoude een reactie van de tweede orde moeten worden aangenomen, waarbij het $AlCl_3$ zich zoowel zou verbinden met het zuurchloride als met het toluol.

Dit laatste reactieverloop zou steeds moeten worden aangenomen met $FeCl_3$ als katalysator.

De cijfers door hem gevonden voor de synthese van het phenyltolylmethaan zijn zóó uiteenloopend, dat ze geen veilige conclusie toelaten.

Veel regelmatiger zijn de cijfers verkregen door H. Goldschmidt en H. Larsen [1]) bij hun onderzoek over de chloreering van nitrobenzol en de benzyleering van anisol in tegenwoordigheid van stoffen als $SnCl_4$ en $AlCl_3$.

Zij verkregen het resultaat, dat de reactie was van de eerste orde en dat de constante recht evenredig was met de concentratie van den katalysator.

Ook hier, gelijk bij de chloreering van het benzol, schijnt de werking van den katalysator niet door de reactieproducten te worden gestoord.

Neemt men in aanmerking, dat het $AlCl_3$ zich zoowel met het nitrobenzol als met het anisol tot moleculaire verbindingen vereenigt, en dat deze laatste stoffen steeds in groote overmaat aanwezig waren, dan is dit resultaat niet zeer bevreemdend.

De katalysator is dan grootendeels geparalyseerd, welke toestand door het ontstaan van chloornitrobenzol resp. benzylanisol in, ten opzichte van het nitrobenzol (resp. anisol), geringe hoeveelheden wel niet belangrijk gewijzigd zal worden.

Dat het $AlCl_3$ bij het benzyleeren van anisol niet zeer actief is, volgt reeds uit het feit, dat deze reactie bij 25° nog goed te meten was in een oplossing van 0,1 norm. $AlCl_3$, hoewel in 't algemeen genomen de waterstofatomen van het anisol veel gemakkelijker worden gesubstitueerd dan die van het benzol.

De uiterst langzame chloreering van nitrobenzol bij 50° kan zoowel aan het geparalyseerd zijn van den katalysator als aan de mindere activiteit van de benzolwaterstof-atomen liggen.

Uit dit overzicht van hetgeen er tot nog toe op dit gebied verricht is volgt, dat een systematisch onderzoek onder verschillende omstandigheden zeer gewenscht was.

---

[1]) Zeitschr. phys. Ch. **48**, 424 (1904).

De eenige eenigszins vertrouwbare resultaten waren verkregen bij de chloreering van benzol met $SnCl_4$ (SLATOR) en bij het juist genoemde onderzoek van GOLDSCHMIDT en LARSEN, waarbij echter noch het verloop der reactie, noch de rol van den katalysator veel duidelijker geworden is.

Het is daarom dat wij de reactie tusschen p-broomphenylsulfonchloride en benzol nader hebben bestudeerd.

Het was eerst onze bedoeling deze te doen verloopen in een neutraal oplosmiddel, waartoe CS_2 werd gekozen, het bleek echter dat de reactie dan een geheel andere richting insloeg [1]), zoodat wij gedwongen waren voorloopig de koolwaterstof zelve als oplosmiddel te kiezen.

Het p-broomsulfonchloride werd bereid uit broombenzol, door dit met rookend zwavelzuur te sulfoneeren, het verkregen sulfoneeringsmengsel met kalk te neutralizeeren en het kalkzout met Na_2CO_3 in het natriumzout om te zetten; het aldus verkregen p-broomsulfonzuurnatrium werd met PCl_5 in het chloride overgevoerd. Dit werd met koud water van $POCl_3$ ontdaan en uit aether omgekrystalliseerd.

Wij hadden het sulfonchloride als uitgangspunt gekozen, omdat dit door koud water niet ontleed wordt, terwijl het met waterige kali bij verwarming snel wordt verzeept, zoodat het onaangegrepen sulfonchloride van het aanwezige $AlCl_3$ en het gevormde HCl door middel van koud water bevrijd kon worden en de hoeveelheid daarna met zilvernitraat van bekende concentratie titrimetrisch kon worden vastgesteld.

De benzolkoolwaterstoffen werden zorgvuldig met $AlCl_3$ gedroogd en onder afsluiting van water bewaard.

De metingen werden verricht door, onder afsluiting van licht en water, een oplossing te maken van bepaalde hoeveelheden sulfonchloride, aluminiumchloride en koolwaterstof en aan deze oplossing van tijd tot tijd een bepaald volume te onttrekken en te analyseeren.

Voor de nadere bijzonderheden verwijzen wij naar het proefschrift van den heer OLIVIER, dat binnenkort zal verschijnen.

Wij ontleenen hieraan eenige analyse-reeksen:

[1]) Zij verliep dan volgens het schema: $Br\,C_6H_4\,SO_2Cl + AlCl_3 + C_6H_6 = Br\,C_6H_4SO_2\,AlCl_2 + C_6H_5Cl + HCl$.

TABEL I.

Inwerking van $BrC_6H_4SO_2Cl$ (1 mol.) + $AlCl_3$ (1 mol.) op overmaat benzol.
Concentratie zuurchloride = 0.1 n.; $T = 30°$.
$(a-x)$ = concentratie zuurchloride in gram.mol. na den tijd t in minuten;
K_I = constante monomoleculaire reactie.
K_{II} = » bi » »

t	$(a-x)10^3$	K_I	K_{II}
0	86.1	—	—
120	75.3	0.00111	0.0139
240	66.4	0.00108	0.0144
360	59.2	0.00104	0.0146
480	50.6	0.00111	0.0170
720	39.2	0.00109	0.0193
1500	21.5	[0.00093]	—
4320	19.3	[0.00035]	—

Het hiervoor benoodigde benzol was, vóór de reactie, met $AlCl_3$ behandeld en gedistilleerd; een thiopheenvrij benzol, dat niet van te voren extra gedroogd was door schudden met $AlCl_3$ en destilleeren vertoonde een geringe aanvangswaarde en een sterken gang der constante:

TABEL II.

Inwerking en concentratie als boven. Benzol niet extra gedroogd.

t	$(a-x)10^3$	K_1
0	82.1	—
60	78.7	0.000698
210	71.8	0.000636
1320	50.6	0.000367

Uit tabel I zien wij, dat de reactie met een hoeveelheid $AlCl_3$ van 1 mol per mol zuurchloride er eene is van de eerste orde, waarbij echter, wanneer 80 % van de oorspronkelijke hoeveelheid zijn omgezet, een belangrijke vertraging valt op te merken. Wij

schrijven dit toe: 1e. aan het opnemen van water bij de manipulatiën, hetgeen vooral dan van invloed wordt, wanneer de hoeveelheid werkzame katalysator gering is geworden;

2e. aan een geringe paralyse veroorzaakt door de reactie zelve.

Invloed van de temperatuur.

TABEL III.

Als tabel I, alleen de temperatuur = 40°.

t	$(a-x)10^3$	K_1
0	—	— (mislukt)
30	61.6	—
90	52.3	0.00273
165	43.1	0.00261

De verhouding $\frac{K_t + 10}{K_t} = \pm 2{,}5$, is dus normaal.

Invloed van de concentratie.

TABEL IV.

Als tabel I. Concentratie zoowel van $AlCl_3$ als van $BrC_6H_4SO_2Cl = 0.2$ n.
(De uitdrukking $\frac{1}{2}(a-x)10^3$ geeft de hoeveelheden in procenten der oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid zuurchloride aan.)

t	$\frac{1}{2}(a-x)10^3$	K_1
0	36.6	—
120	28.1	0.00220
300	19.6	0.00208
540	14.7	0.00169

Het veel snellere verloop der reactie, vergeleken bij die van de concentratie 0.1 n., bleek reeds hieruit, dat er na een klein kwartier, den tijd noodig om een homogene oplossing te verkrijgen, reeds meer dan 65 % van de oorspronkelijke hoeveelheid was omgezet.

De constante voor de concentratie 0,2 n is het tweevoudige van die der concentratie 0,1 n.

Wij zouden daaruit zonder meer de gevolgtrekking kunnen maken, dat het geheele reactieverloop ware weer te geven door de betrekking:

$$\frac{dx}{dt} = kC_{AlCl_3}(a-x)$$

d. w. z. van een monomoleculaire, katalytisch beïnvloede reactie, waarbij de snelheid der reactie evenredig is aan de hoeveelheid aanwezig chloride en aan de hoeveelheid van den katalysator.

In dat geval moest, bij gegeven concentratie van den katalysator, een verandering van de beginconcentratie van het zuurchloride geen wijziging brengen in de grootte van de constante.

Namen wij echter een overmaat zuurchloride, dan verkregen wij het volgende:

TABEL V.

Concentratie $AlCl_3 = 0.1$ n.; zuurchloride $= 0.15$ n.; $t = 30°$.

t	$^2/_3 \times (a-x)10^3$	K_I	K'_I
0	90.8	—	—
120	83.9	0.000656	0.00106
240	77.5	0.000662	0.00110
360	72.5	0.000617	0.00105

TABEL VI.

Concentratie $AlCl_3 = 0.1$ n.; zuurchloride $= 0.2$ n.; $t = 30°$.

t	$^1/_2 \times (a-x)10^3$	K_I	K'_I
0	89.7	—	—
185	82.0	0.00487	0.00117
370	76.6	0.00427	0.00108
585	70.9	0.00402	0.00110

Hierbij is K_1 berekend alsof alle aanwezige zuurchloride bij de reactie betrokken is, dus in aansluiting aan het bovengegeven schema, terwijl K'_1 berekend is alsof alleen het zuurchloride, dat met het $AlCl_3$ tot een moleculaire verbinding is samengetreden, in reactie treedt.

Het is gemakkelijk te zien, dat wij slechts bij de laatste onderstelling een constante verkrijgen zonder gang en welke overeenstemt

met de constante verkregen bij aequimoleculaire hoeveelheden zuurchloride $AlCl_3$ (conc. = $^1/_{10}$ n).

De overmaat zuurchloride is dus volkomen werkeloos, alléén dàt zuurchloride is actief, dat aan het aluminiumchloride gebonden is.

In verband met het voorgaande geldt dus de betrekking:

$$\frac{dx}{dt} = K \times C_{AlCl_3} \times C_{BrC_6H_4SO_2Cl.AlCl_3}$$

In oplossing van een der werkzame moleculen is dus de reactiesnelheid zoowel evenredig aan de hoeveelheid van het andere molecuul, voor zoover dit met den katalysator in verbinding is getreden, als met de totale hoeveelheid van den katalysator.

Hetgeen daarvan gedurende de reactie overgaat naar het sulfon:

$$AlCl_3BrC_6H_4SO_2Cl + C_6H_6 = HCl + BrC_6H_4SO_2C_6H_5AlCl_3$$

kan wel is waar het zuurchloride niet meer activeeren, maar moet overigens constant katalytisch werkzaam blijven.

Wij kunnen dit verklaren door aan te nemen, dat het $AlCl_3$ het benzol, waarmede het *geen* verbinding vormt, *activeert onverschillig of de katalysator aan het sulfonchloride of aan het sulfon gebonden is* [1]).

Is de boven aangegeven betrekking juist, dan moet het toevoegen van eene aan den katalysator aequivalente hoeveelheid sulfon vóor of tijdens de reactie, deze niet doen plaats vinden of doen ophouden, omdat één der noodzakelijke moleculen niet of niet meer geactiveerd kan worden.

Uit Tabel VIIa en b blijkt dit inderdaad het geval te zijn.

TABEL VII*a* en *b*.

a $AlCl_3$ = 0.1 n.; sulfonchloride = 0.1 n. sulfon = 0.1 n.		*b* Als in *a*; het sulfon 0.1 n is toegevoegd, nadat alles homogeen geworden was.	
t	$(a-x)10^3$	*t*	$(a-x)10^3$
0	99.2	0	83.6
180	99.3	155	83.9
500	99.8	435	83.6
		1200	85.5

Is anderzijds onze verklaring juist, dan moet $AlCl_3$ in overmaat, hetgeen dan zoo min door het sulfonchloride als door het sulfon

[1]) Het is mogelijk en zelfs waarschijnlijk, dat de werking van het $AlCl_3$ wel een *geringe* verandering ondergaat; de gang van de constante (z. v.) zou daaraan gedeeltelijk kunnen worden toegeschreven.

kan geparalyseerd worden, een merkbaar sterkere werking uitoefenen. Wij hebben namelijk aangenomen, dat de katalysator het benzol óók activeert en hij zal dit ongetwijfeld beter doen, naarmate hij minder vastgelegd is; ook dit wordt door het experiment bevestigd. (Tabel VIII).

TABEL VIII.

$AlCl_3 = 0.2$ n; sulfonchloride $= 0.1$ n.

t	$(a-x)10^3$	K_1	
0	60.8	—	Het $AlCl_3$ bleef voor een belangrijk deel onopgelost
45	38.0	0.0104	
105	17.3	0.0120	
240	3.4	0.0120	

Vergeleken met tabel I is dus de reactie-constante 10 maal grooter geworden; zij is ook tot het einde toe constant. De geringere waarde in den aanvang zal vermoedelijk veroorzaakt zijn geworden, doordat het benzol nog niet met den katalysator, die er slechts zeer weinig in oplosbaar is, verzadigd was.

Er moet dus in de bovengegeven betrekking een indicatie bij, dat deze alléén geldt voor gedeeltelijk geparalyseerd $AlCl_3$, het vrije aluminiumchloride werkt zeer veel intensiever.

Wij kunnen nu nog een stap verder gaan, De boven gegeven reactie kan men zich in twee phasen denken:

$$\text{I} \quad BrC_6H_4SO_2Cl \,.\, AlCl_3 + C_6H_6 = BrC_6H_4SO_2ClAlCl_3C_6H_6$$

$$\text{II} \quad BrC_6H_4SO_2ClAlCl_3C_6H_6 = BrC_6H_4SO_2C_6H_5AlCl_3 + HCl$$

De eerste (I) stelt voor de eigenlijke katalytische reactie, (z.o.) die men het beeld geven kan van de vorming eener ternaire verbinding, door één onzer de dislocatie genoemd [1]).

[Deze dislocatie geldt dus hier het benzol, daar die van het andere molekuul bij de vorming van $BrC_6H_4SO_2Cl \,.\, AlCl_3$ reeds vóór het intreden van de reactie heeft plaats gevonden. De pijltjes geven aan dat het benzol door *al* het $AlCl_3$ wordt geactiveerd].

De tweede (II) is de uitstooting van het zoutzuur.

Veronderstelde men nu, dat I oneindig snel zou verloopen ten opzichte van II dan zoude men de ontledingsreactie meten van de ternaire verbinding en de constante daarvan zou niet afhankelijk kunnen zijn van de concentratie van het aluminiumchloride. Alleen

[1]) Recueil **29**, 88, **30**, 381.

door aan te nemen, dat I langzaam verloopt vergeleken bij II verkrijgen wij het door ons gevonden reactie-verloop.[1]

Dat onderzoek, dat in verschillende richtingen wordt voortgezet, ten einde het verkregen resultaat te bevestigen, heeft in zooverre licht gebracht, dat het aluminiumchloride *niet* door het feit van het zich verbinden met een der molekulen activeerend werkt, immers het vrije $AlCl_3$ was veel actiever dan het gebondene. De reeds meermalen uitgesproken zienswijze van één onzer[2]), dat de katalytische werking van het aluminiumchloride berust op een invloed (door hem *dislocatie* genoemd) welke zich doet gelden vóór dat de eigenlijke verbinding tot stand komt, is dus door dit onderzoek bevestigd.

In overeenstemming daarmede bleek, dat gemeten werd een additie-reactie van het zuurchloride met benzol, het eerste alleen geactiveerd in zooverre het met $AlCl_3$ gebonden is, het tweede geactiveerd door het totaal aanwezige aluminiumchloride.

Wij hebben nog eenige metingen verricht met benzolderivaten, teneinde iets te weten te komen over den invloed van de substitueerende groep op de reactie-snelheid; daarbij bleek, dat de reactie met toluol, voor 0,1 *n* zuurchloride-$AlCl_3$ en bij 30° zoo snel verliep, dat de omzetting reeds grootendeels was afgeloopen, nadat de massa homogeen was geworden; een constante kon slechts benaderd worden. Wij geven hier de reactie-constanten verder voor benzol, chloorbenzol, broombenzol en nitrobenzol bij 30° en voor een concentratie van het zuurchloride-$AlCl_3$ van 0.2 normaal.

toluol voor	0.1 n.	> 0.0064
benzol „	0.2 „	0.0021
broombenzol	„	0.00102
choorbenzol	„	0.00080
nitrobenzol	„	0.00000

Wij zien uit dit overzichtje, dat er bij de reactie van Friedel en Crafts een andere opeenvolging der snelheidsbeïnvloedingen valt te constateeren dan bij de nitreering, waar zij voor de methyl-groep en het chlooratoom volgens de onderzoekingen van Holleman en zijn leerlingen juist hieraan tegengesteld is. Er moge echter op gewezen worden, dat onze opeenvolging op metingen berust terwijl de opeenvolging der nitreering is afgeleid uit een vergelijking van het

[1]) Niet het bestaan van een dergelijke ternaire verbinding is dus essentieel, daar het reactie-verloop aangeeft, dat zij snel uiteenvalt, maar het ontstaan, hetgeen door één onzer dislocatie is genoemd. (Zie hieromtrent ook Proefschrift H. J. Prins Delft 1912 p. 12 en 54).

[2]) Recueil **29**, 88, **30**, 381.

dirigeerend vermogen der groepen op de intredende nitrogroep, hetgeen misschien niet direkt met de nitreeringssnelheid verband houdt.

Voor de uitvoering van de reactie van FRIEDEL en CRAFTS is het blijkens dit onderzoek wenschelijk, dat de katalysator steeds in geringe overmaat aanwezig is, wanneer hij met één der reageerende moleculen een additioneele verbinding vormt.

Delft—Wageningen, December 1912.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van de Heeren L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „*Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen.*"

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

Gedurende een tweetal jaren hebben wij ons bezig gehouden met de nadere bestudeering van een door VON SCHROEDER [1]) ontdekt verschijnsel. Ofschoon onze onderzoekingen nog niet zijn afgesloten, worden wij door een onlangs te onzer kennis gekomen verhandeling van BANCROFT [2]) genoopt, reeds nu een verslag te geven van het tot heden gevondene.

VON SCHROEDER deelde mede een verschillend gedrag te hebben waargenomen tusschen gelatine, die in waterdamp en die in vloeibaar water was gezwollen: in het eerste geval nam de gelatine veel minder water op dan in het laatste. Dit verschijnsel schijnt in strijd met het onmiddellijk uit de 2de wet der mechanische warmtetheorie af te leiden beginsel, dat wanneer een aantal phasen met elkaar in evenwicht is, het wegnemen van een der phasen (hier het water) het evenwicht niet verbreekt. Omdat wij hoegenaamd niet twijfelen aan de geldigheid van de tweede hoofdwet en de gegeven verklaringen ons niet bevredigden, hebben wij dit onderzoek aangevangen.

Een voor de hand liggende opmerking moge dadelijk afgewezen worden. Men zou kunnen meenen, dat de wateropname in damp tenslotte zoo langzaam geschiedt, dat op deze wijze een evenwichtstoestand niet kan worden bereikt dan na uiterst langen tijd, m.a.w. dat wij te doen zouden hebben met eenen schijnbaren evenwichtstoestand. De onjuistheid hiervan wordt onmiddellijk bewezen door het feit, dat in vloeibaar water opgezwollen gelatine in eene ruimte van verzadigden waterdamp water afgeeft.

[1]) Z. f. physik. Chemie **45**, p. 76.

[2]) J. of physic. chemistry XVI, p. 395.

Von Schroeder vond dit verschijnsel ook, alhoewel minder duidelijk, bij agar-agar, terwijl hij bij filtreerpapier een omgekeerd gedrag waarnam.

Na de verhandeling van von Schroeder heeft, voorzoover ons bekend is, geen nieuw experimenteel onderzoek over dit verschijnsel plaats gevonden. Wel zijn er door Freundlich [1]) en Bancroft [2]) theoretische bespiegelingen gegeven, die wij straks, evenals die van von Schroeder zullen bespreken.

Wij hebben allereerst de proeven van von Schroeder herhaald voor gelatine en agar-agar en het verschijnsel volkomen bevestigd gevonden.

Beide stoffen laten zich in de door ons gebruikte concentratie gemakkelijk met filtreerpapier afdrogen, zoodat in mogelijk aanhangend water geen oorzaak ter verklaring van het verschijnsel kan gezocht worden. Waar schimmel of bacteriewerking optrad, hebben wij de proeven verworpen. Gebruikt werd zeer zuivere gelatine (Nelson), hetzelfde merk als von Schroeder bezigde. Ook de agar-agar was zeer zuiver en door lang uitwateren zooveel mogelijk van vreemde bestanddeelen bevrijd.

De stoffen bevonden zich in exsiccatoren, terwijl voor een gelijkmatige temperatuur zooveel mogelijk werd gezorgd.

Wij laten nu uit onze proefreeksen met gelatine en agar-agar één voorbeeld volgen. Van een ongeveer 2 % gelatineoplossing werd een plaatje gegoten.

Gewicht der versche plaat	1.797	Gr.
„ na 8 dagen in waterdamp	0.056	„
„ „ weder 8 dagen in waterdamp	0.056	„
„ „ 3 dagen in vloeibaar water	0.728	„
„ „ 11 „ „ damp	0.039	„
„ „ 4 „ „ vloeistof	0.758	„
„ „ 8 „ „ damp	0.043	„
„ „ 6 „ „ vloeistof	0.800	„

Terwijl derhalve gelatine in waterdamp nog niet de helft van haar gewicht absorbeert, wordt in vloeibaar water meer dan 25 keer het eigen gewicht opgenomen. Een dergelijke verhouding wordt bij agar-agar aangetroffen.

Gewicht der versch gegoten plaat	2.111	Gr.
„ na 8 dagen in damp	0.032	„
„ „ weder 8 dagen in damp	0.037	„
„ „ 3 dagen in vloeistof	0.422	„

[1]) Kapillarchemie.

[2]) l. c.

Gewicht	na	11	dagen	in	damp	0.033 „
„	„	4	„	„	vloeistof	0.358 „
„	„	8	„	„	damp	0.040 „
„	„	6	„	„	vloeistof	0.395 „
„	„	22	„	„	damp	0.035 „

Onze cijfers voor agar-agar spreken, gelijk men ziet, veel duidelijker dan die van VON SCHROEDER. Met het door hem ook nog gebruikte filtreerpapier hebben wij geen proeven genomen, daar het ons niet mogelijk bleek, deze stof van aanhangend water te bevrijden.

Wij hebben nu verder nagegaan, of ook nog andere stoffen hetzelfde verschijnsel vertoonen, en in nitrocellulose een bijzonder fraai voorbeeld gevonden. Wij gebruikten de door SCHERING in den handel gebrachte celloïdine, die, zooals bekend, zeer zuiver is. Deze stof zwelt bij kamertemperatuur in aethylalcohol sterk op, zonder in noemenswaardige hoeveelheid op te lossen; daarna in alcoholdamp bij dezelfde temperatuur gebracht, staat zij een groot gedeelte van den opgenomen alcohol weder af.

Celloïdine in aethylalcohol.

I

gewicht droge stof 0.774 Gr.

In *vloeistof*

na	2	dagen	4.591 „
„	5	„	5.440 „
„	7	„	5.430 „

Samenst. thans: 14.3 % celloïdine.

Daarna in *damp*

na	2	dagen	5.139 Gr.
„	4	„	4.953 „
„	6	„	4.750 „
„	9	„	4.598 „
„	11	„	4.510 „
„	16	„	4.316 „
„	18	„	4.200 „
„	27	„	3.949 „
„	113	„	3.140 „

Evenwicht, berekend uit proef II: 1.601 Gr.

II

gewicht droge stof 0.561 Gr.

In *damp*

na	2	dagen	0.806 „
„	5	„	0.924 „
„	7	„	0.972 „
„	12	„	1.073 „
„	14	„	1.060 „

Samenstelling: 52.9 % celloïdine

Daarna in *vloeistof*

na	2	dagen	3,270 Gr.
„	5	„	3.388 „
„	7	„	3.391 „

Samenst.: 16.5 % celloïdine.

Deze hoeveelheid, daarna opnieuw in damp gebracht, nam in gewicht af gelijk in proef I.

Opgemerkt moet worden, dat, wanneer de goed afgedroogde, in vloeistof opgezwollen celloïdine in den damp gezet was, na eenige dagen enkele kleine druppeltjes alcohol op den bodem van het weegfleschje werden gevonden; deze werden vóór de weging verwijderd.

Ook in methylalcohol vertoont colloïdine hetzelfde; de opzwelling in vloeistof is ongeveer even sterk, de afname in damp eveneens.

Verder troffen wij het verschijnsel ook bij caoutchouc aan. Wij deden de proeven met gummi elasticum Ph. Ned. IV, en wel in xylol en chloroform. Een moeilijkheid hierbij was, dat de opgezwollen caoutchouc bijna vloeibaar werd; door centrifugeeren gelukte het echter, haar van de xylol of chloroform te scheiden. Dat zij in grootere hoeveelheid dan de eerstgenoemde stoffen oplost, doet aan de bewijskracht der proeven geen afbreuk.

Zeer duidelijk wordt verder het verschijnsel aangetroffen bij laminaria en hoornvlies in water; bij dit laatste werden, ofschoon het na het uitnemen uit de vloeistof goed afgedroogd was, groote druppels op den bodem van het schaaltje gevonden. Wij willen hierbij dadelijk opmerken, dat deze beide stoffen een zoo gecompliceerde structuur hebben, dat het zeer wel mogelijk is, dat haar gedrag niet op geheel dezelfde wijze als dat der andere verklaard moet worden.

Wij hadden bij al deze stoffen met colloïden te doen; het leek ons nu wel de moeite waard, te trachten het verschijnsel ook bij kristallijne stoffen terug te vinden. Door eene mededeeling van Fischer en Bobertag [1]) werd onze aandacht gevestigd op den myricylalcohol [2]), en wel samen met chloroform en amylalcohol. Wij zijn geneigd tot de conclusie, dat deze stof inderdaad het phenomeen vertoont, doch de verschillen zijn zoo veel geringer, dat wij nog geen volledige zekerheid dienaangaande hebben verkregen. De voornaamste fout bij al deze proeven is wel in het aanhangen van vloeistof gelegen, en deze heeft natuurlijk meer invloed, naar mate het geheele verschil kleiner is.

Behalve deze stof onderzochten wij stearinezuur met azijnzuur en anthraceen met aethylalcohol; bij deze stelsels zijn de verschillen nog kleiner en is de onzekerheid dus nog grooter [3]).

Na al deze stoffen, die het verschijnsel in meerdere of mindere mate wel vertoonen, moeten thans eenige andere genoemd worden, waarbij ons onderzoek een negatieve uitkomst opleverde of de verschillen zich niet boven de waarnemingsfouten verhieven. Deze zijn kiezelzuurgel, gelijk men reeds uit van Bemmelen's experimenten kon

[1]) Jahresber. d. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur **86**, 36.

[2]) Deze stof werd voor ons in het laboratorium van Prof. Hondius Boldingh uit carnaubawas bereid; blijkens een onderzoek van Dr. B. G. Escher was zij zonder eenigen twijfel geheel kristallijn. Beide heeren zeggen wij voor hunne behulpzaamheid hartelijk dank.

[3]) Of het verschijnsel ook bij twee normale, niet mengbare vloeistoffen optreedt, is een vraag, die zich hieraan onmiddellijk aansluit. Proeven hierover zijn in gang.

afleiden, gecoäguleerd albumine (serumalbumine van MERCK) en onder de kristallijne lichamen stilbiet; bij dit laatste bedroeg de geheele wateropname slechts 3 %. Niet onderzocht hebben wij de hydroxyden der zware metalen, omdat het ons niet mogelijk leek, deze in onveranderden toestand van het aanhangend water te bevrijden. Wij wenschen dus geen stelling te nemen tegenover de onderzoekingen van FOOTE [1]) en RAKOWSKI [2]). Evenwel moet een enkel woord gezegd worden over een merkwaardige waarneming van FOOTE, waarop de heer RAKOWSKI onze aandacht vestigde. FOOTE vond nl., dat een kroesje met water, geplaatst in een goed gesloten weegfleschje, op welks bodem zich eveneens water bevond, en dat in een thermostaat opgehangen was, enkele milligrammen in gewicht afnam. Daarlatende, dat theoretisch de waterhoeveelheid, die het hoogst staat, geheel verdampen moet, merken wij op, dat in elk geval het verschil, waarvan FOOTE spreekt (7 m.G.) van een geheel andere grootte is, dan waarmee wij hier te doen hebben, n.l. honderd en meer m.G.

Wij zullen thans overgaan tot het bespreken van de gegeven verklaringen. Hierbij komt in de eerste plaats de vraag naar voren, of de onderzochte stoffen uit één, dan wel twee phasen bestaan. Sinds VAN BEMMELEN en HARDY neemt men vrij algemeen aan, dat geleien tweephasige systemen zijn. Wat nu stoffen als het kiezelzuur betreft, willen wij dit volstrekt niet bestrijden, voor gelatine, celloïdine en caoutchouc lijken ons echter de argumenten niet dwingend. Vragen wij, waarop de onderstelling steunt:

1°. het bekende omslagpunt en het verder gedrag van kiezelzuurgels (VAN BEMMELEN); een dergelijk gedrag vinden wij bij agar, gelatine, celloïdine en caoutchouc niet.

2°. de uitpersproeven; deze bewijzen niets. Op dezelfde manier kan men een Na Cl oplossing van water berooven, door haar in een pot met halfdoorlaatbaren wand aan een druk, hooger dan den osmotischen te onderwerpen. Zij verliest dan water; toch zal niemand beweren, dat deze oplossing uit twee phasen bestaat. In het geval van agar speelt de doek, waarin geperst wordt, de rol van semipermeabel membraan.

3°. de analogie met water-alcohol-gelatine-mengsels, waarin het volgens HARDY [3]) gelukt, druppeltjes zich te zien afscheiden. Afgezien van de vraag, of deze druppeltjes juist bij het stolpunt optreden, is het niet geoorloofd, dit bij een systeem van drie componenten

[1]) J. Amer. Chem. Soc. **30**, 1388.

[2]) Zeitschr. für Chem. und Industrie der Kolloïde. **11**, 22.

[3]) Z. phys. Chem. **33**, 326.

verkregen resultaat op een van twee componenten toe te passen [1].

4°. het gedrag van gelatine en agar, die in den vloeibaren toestand steeds, in den gestolden niet oplosbaar zijn in water, terwijl in het algemeen de oplossing in haar geheel stolt. Het lijkt geenszins onmogelijk, ter verklaring van dit gedrag met één phase te volstaan, als men slechts de hysterese in aanmerking neemt.

5°. de structuurbeelden bij sterke vergrooting, die BÜTSCHLI gevonden heeft. Daar deze structuur echter op de grens van zichtbaarmaken met den microscoop ligt en zij door allerlei kunstmatige middelen teweeggebracht moet worden, komt haar, naar onze meening, weinig bewijskracht toe. Bovendien hebben onlangs ZSIGMONDY en BACHMANN [2]) met den ultramicroscoop aangetoond, dat zoowel bij kiezelzuurgels als bij gelatine de bouw een veel fijnere is. Of men dan nog van „phasen" spreken kan, betwijfelen wij. Dat er in gelatineoplossingen moleculcomplexen ontstaan, gelooven ook wij wel; doch deze zijn ook in zeer verdunde, niet meer stollende oplossingen nog waarneembaar [3]) (met den ultramicroscoop), welke men dan eveneens als tweephasig zou moeten opvatten; hiervoor zien wij niet de minste reden.

6°. De membraanvorming in gels door tegengestelde diffusie van elkaar precipiteerende zouten [4]). Waarom deze neerslagen uitsluitend in de holten van het gel zouden ontstaan, is ons niet duidelijk.

Bespreken we nu eerst de verklaring van BANCROFT, die geheel dezelfde is als ook wij oorspronkelijk in het oog gevat hadden, doch die wij om de hierna te noemen redenen verlaten hebben. Zij neemt in het gel een waterarme en een waterrijke phase aan, die door gekromde oppervlakken gescheiden zijn. Het evenwicht in den damp geeft nu het gehalte der waterarme phase aan; het water, dat door de gelatine in de vloeistof nog opgenomen wordt, vormt de tweede phase. Volgens onze waarnemingen zou dan de waterarme phase van agar 50 % agar bevatten; uit HARDY's uitpersproeven volgt een gehalte van 3 tot 5 %. Dit klopt dus niet precies! We dienen ons nu een nadere voorstelling van den bouw der gelei te vormen; we kunnen een open of een gesloten celstructuur aannemen. In de eerste onderstelling zal de hypothese van BANCROFT alleen doorgaan, indien de oppervlaktespanning van de waterrijke t.o.v. de waterarme phase is als die van kwik t.o.v. glas. Of dit laatste het geval is, hebben wij nagegaan, door capillaire glazen buisjes van binnen met een

[1]) BACHMANN, Z. anorg. Chem. **73**, 125 komt tot dezelfde conclusie.

[2]) Z. anorg. Chem. **71**, 356; **73**, 125.

[3]) Zie hierover vooral BACHMANN l.c.

[4]) BECHHOLD, Z phys Chem. **52**. 185.

laagje gelatine, agar, celloïdine of caoutchouc te bedekken. We vonden een gedrag als bij water t.o.v. glas; alleen bij gelatine in damp-evenwicht of droog zagen wij een bollen meniscus; in opgezwollen toestand gedroeg zij zich als de andere stoffen. Een open celstructuur is derhalve met BANCROFT's verklaring niet vereenigbaar. Hiertegen pleit ook het feit dat een plaatje gelatine, dat vertikaal voor de helft in water wordt gedompeld, alleen in die ondergedompelde helft opzwelt, terwijl het boven het water zich bevindend deel geheel in uiterlijk overeenkomt met gelatine in dampevenwicht. Immers hadden we met een open celstructuur te doen, dan moesten de kanaaltjes zich door capillaire werking vullen. Of we een open of wel een gesloten structuur krijgen, zal afhangen van de vraag, welke phase zich het eerst afscheidt. Is dit de waterarme en dus meest viscieuze, dan ontstaat waarschijnlijk een open structuur en staat de waterrijke phase hol; komt echter deze laatste het eerst tot afscheiding, dan staat zij natuurlijk bol. Bij BANCROFT's verklaring moet dus bij al die stoffen in alle concentraties de waterrijke phase zich eerst afscheiden, hetgeen niet onmogelijk is. Bij kiezelzuurgel (aluminiumgel), waar de waterarme phase afscheidt, is dus een open structuur te wachten. Waar de oppervlaktespanning ook hier wel zal zijn als water t. o. v. glas — het gel wordt door water volkomen bevochtigd — zal het gel het verschijnsel van VON SCHROEDER niet moeten geven. Inderdaad hebben wij (en VAN BEMMELEN) het ook niet gevonden, in tegenstelling met BANCROFT's uitspraak, dat gelatine en aluminiumgel volkomen overeenkomstig zijn.

Dat in vloeibaar water opgezwollen gelatine in een verzadigde waterdampatmosfeer water afstaat, is dus op deze manier wel te verklaren; zelfs zouden wij uit het dampdrukverschil der in water en in damp opgezwollen gelatine de grootte der druppels kunnen bepalen. VON SCHROEDER heeft dit verschil trachten te benaderen, door gelatine in zoutoplossingen te laten zwellen en de concentratie der oplossing te bepalen, bij welke het verschijnsel niet meer optrad. Hij vond dat dit het geval was bij een Na_2SO_4-oplossing, die ligt tusschen 10^{-5} en 10^{-6} normaal. Dit zou een dampdrukverschil geven van $\pm$ 3.10^{-5} mM. water, waaruit voor den straal der druppels in de gelei $\pm$ 9 mM. zou volgen [1]), een klaarblijkelijk onmogelijke uitkomst. Inderdaad zijn wij, de proeven van VON SCHROEDER nadoende, tot een ander resultaat gekomen: celloïdine, in een oplossing van 3 % $HgCl_2$

[1]) Volgens de bekende formule: $\Delta p = \frac{2\alpha\delta}{DR}$ (zie bijv. Chwolson, Lehrb. d. Phys. III, 744) en aannemend, dat de druppels bollen zijn.

in absoluten alcohol gezwollen, vertoont het verschijnsel wèl. Wij zijn voornemens te trachten met een directe methode het dampdrukverschil te meten. Nemen wij anderzijds aan, dat de druppelgrootte bij gelatine 5 $\mu\mu$ bedraagt [1]), dan berekenen wij een dampspanningsverschil van ± 100 mM. water, een bedrag, dat ons tamelijk hoog lijkt.

Er is echter een ernstig bezwaar tegen deze verklaring aan te voeren. Het in vloeistof opgezwollen gel verliest in den damp water, wat ten gevolge heeft, hetzij dat er leege ruimten, met lucht en damp gevuld, in ontstaan, hetzij dat het gel, naar mate het water er uit gaat, inkrimpt. Het eerste is het geval bij kiezelzuurgel, zooals het opaak worden bewijst; het tweede komt voor bij gelatine, agar, celloïdine, caoutchouc, die helder blijven, doch inkrimpen. *Zijn er nu geen leege ruimten, dan begrijpen wij niet, hoe deze, als het gel in de vloeistof gebracht wordt, opnieuw kunnen ontstaan.* Dit bezwaar werpt o. i. de geheele theorie van Bancroft omver.

Wat nu de opmerkingen van von Schroeder aangaat, deze geven eigenlijk geen verklaring. Von Schroeder wil alleen den onmiddellijken strijd tegen de tweede hoofdwet opheffen, en merkt daartoe op, dat het brengen van het gel uit de vloeistof in den damp snel geschiedt, en dat de snelheid van dit proces invloed hebben kan op den verrichten arbeid. Men kan dit betoog, dat, zooals Bancroft zegt, wel niemand zal bevredigen, ontzenuwen, door de door von Schroeder bedachte proef iets anders in te richten. Schenkt men nl. op de gelatine, die in dampevenwicht is, zooveel water als nog geheel opgenomen kan worden, en plaatst men het geheel in een met waterdamp verzadigde ruimte, dan staat de eerst opgezwollen gelatine weder waterdamp af, tot het dampevenwicht bereikt is. Op deze manier vervalt de meerdere arbeid, die volgens von Schroeder noodig is, om de gelatine snel uit de vloeistof te nemen.

Freundlich [2]) roept in zijn verklaring bijzondere aantrekkingskrachten van de omgevende vloeistof op het gel te hulp. Zoolang men niet preciseert, welke deze krachten zijn, en waarom zij juist bij deze stoffen zoo'n grooten invloed hebben, lijkt deze voorstelling ons niet veel meer dan een omschrijving der feiten, en sluiten wij ons aan bij de meening van Bancroft, die haar „neither very clear, nor very convincing" noemt.

Zelf moeten wij erkennen, dat ook wij nog geen bevredigende verklaring kunnen geven. Gaan wij echter na, in welke richtingen een oplossing gezocht zou kunnen worden, dan vinden wij hysterese,

[1]) 5 $\mu\mu$ is de diameter der kanaaltjes in SiO_2-gel, zooals die door Zsigmondy wordt aangenomen.

[2]) Kapillarchemie, pg. 494/7.

zwaartekracht en capillaire werking als drie mogelijke momenten. Wat de hysterese betreft, deze zou wel de mogelijkheid van een perpetuum mobile der tweede soort opheffen; men zou dan moeten aannemen, dat er in het gel elke keer veranderingen achterblijven, waardoor men bij het overbrengen uit vloeistof in damp en omgekeerd niet tot in het oneindige verschillen zou kunnen constateeren. Wij hebben hiervan geen duidelijke aanwijzing gevonden, maar het is mogelijk, dat wij het niet vaak genoeg herhaald hebben. Een dieper gaande verklaring is ook dit natuurlijk niet.

Wanneer wij nu vragen, wat de invloed van de zwaartekracht zijn kan, dan merken wij allereerst op, dat deze wellicht de afname in damp, doch nooit de toename in vloeistof zou kunnen verklaren. Wij zouden ons eerstgenoemde aldus kunnen voorstellen, dat de waterrijke phase als het ware uitzakt en derhalve aan den onderkant een bol oppervlak geeft; evenwel doet het feit, dat gelatine, in glazen schaaltjes gegoten, het verschijnsel vertoont, deze verklaring teniet. Bovendien heeft VON SCHROEDER reeds enkele proeven over den invloed der zwaartekracht gedaan, doch met negatief resultaat. Dit zou echter op zich zelf geen voldoende grond zijn, om de werking der gravitatie te ontkennen, daar het effect wel te gering voor de waarneming zijn kan, zooals BANCROFT terecht opgemerkt heeft.

Zoeken wij ten slotte in capillaire krachten een oorzaak voor het verschijnsel, dan komen wij niet veel verder dan FREUNDLICH, al zal in deze richting wellicht het meeste succes te hopen zijn.

Path. Anat. en Anorg. Chem. Lab.
Universiteit van Amsterdam.

Anatomie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer C. T. VAN VALKENBURG. „*Over het voorkomen van een aapspleet bij den mensch*".

(Mede aangeboden door den Heer L. BOLK).

Het is sinds lang bekend, dat ingeval van ontwikkelingsstoornissen van het centraal zenuwstelsel bij den mensch onder omstandigheden eene groeve op het oppervlak van den achterhoofdskwab kan voorkomen, die levendig herinnert aan den zoogenaamden aapspleet der anthropoiden. Ik deelde daarvan vroeger reeds een voorbeeld mede [1]). De toen door mij als aapspleet gekenschetste groeve voldeed aan den

[1]) VAN VALKENBURG, Oppervlak en bouw van den cortex van een mikrocefale idiote. Verslag Kon. Ac. v. Wet. 1909, blz. 202.

eisch, dat althans een deel van haar occipitale grenswinding schorskronkels in de diepte van de spleet — samenhangende met den parietalen kwab — bedekte (operculiseerde). Door ELLIOT SMITH [1]) zijn hersenen van Egyptenaren beschreven, waarbij hij zeer dikwijls een aapspleet vond (70 % der hemisferen), zoodat hij den *sulc. lunatus* (zijn naam voor aapspleet) haast als eene regelmatige groeve beschouwt (bij Egyptenaren). BRODMANN [2]) bevestigde deze opvatting aan 3 Javanenhersenen. Daartegenover houdt ZUCKERKANDL [3]) een aapspleet bij den mensch voor geheel onbewezen. Ten bewijze beeldt hij in zijn aangehaald opstel eenige hersenen af. Het merkwaardige is nu, dat op deze oppervlakten — natuurlijk met voordacht door ZUCKERKANDL uitgezocht — zonder eenigen twijfel door ELLIOT SMITH overal een aapspleet *wel* gediagnosticeerd zou worden.

Hoe dit te rijmen? Wij lezen bij ZUCKERKANDL (l.c.): „Am menschlichen Gehirn soll nur dann von einer Affenspalte die Rede sein, „wenn an der Hemisphärenoberfläche beide Ränder der fraglichen „Furche mit jenen der Affenspalte am Affengehirn identisch sind. „Trifft dies nicht zu, liegt eine Furche vor, welche nur auf einer „Seite (hinten) von einem der Grenzränder der Affenspalte abgeschlossen ist, während der andere (vordere) nicht mehr dem Gyr. „angularis sondern einem Bestandteil der Affenspaltengrube (Ueber„gangswindungen) angehört, dann hat man es nicht mit der typischen Affenspalte zu tun."

ZUCKERKANDL legt sterk den nadruk op een verschil tusschen aapspleet — d. i. de *spleet* tusschen het operculum occipitale en de parietale winding, die frontaal van de geoperculiseerde overgangswindingen ligt — en de aapspleet*groeve* d. i. de sulcus, die in de diepte van de aapspleet ligt.

Dit onderscheid moet men onvoorwaardelijk aanvaarden en voor zoover mij bekend is, geschiedde dit ook door de meeste schrijvers (BOLK, e. a.).

Het is echter eene andere vraag of dit onderscheid wel van dien aard is, dat daarop alleen voorgoed de homologiseering tusschen een aapspleet en een daaraan zeer overeenkomstige groeve bij den mensch

[1]) ELLIOT SMITH, Studies on the morphology of the human brain. Records of the Egyptian Governmentschool of medicine. Cairo 1904.

ELLIOT SMITH, The persistence in the human brain of certain features usually supposed to be distinctive of apes. Report of the British Assoc. for the advanc. of Science 1904, p. 715.

[2]) BRODMANN, Beiträge zur histologischen Lokalisation der Grosshirnrinde V. Journ. f. Psych. u. Neurol. Bd. VI. S. 296.

[3]) ZUCKERKANDL, Ueber die Affenspalte und das Opercul. occipit. des menschlichen Gehirns. Obersteiners Arbeiten Bd. XII, S. 207.

zou moeten afstuiten. Immers die overeenkomst wordt zelfs door ZUCKERKANDL grif toegegeven, aangezien hij het voorkomen van „Affenspaltresten" bij den mensch toegeeft. ELLIOT SMITH meent dan ook, dat het meeningsverschil niet meer is dan een strijd om woorden. Klaarblijkelijk draait de zaak hierom: wat is in het aapspleet-komplex de kern? Men heeft dan de keus tusschen de *spleet* — die het bestaan van dieptewindingen en een deze bedekkend operculum postuleert — en de op den spleetbodem aanwezige *groeve*, die, als er geen dieptewindingen te operculiseeren zijn, er uitziet als elke andere sulcus.

Nu leert ons de studie der lagere aapsoorten (platyrrhinen), ook die van sommige halfapen [1]), dat aldaar een groeve wordt gevonden, die buiten elken twijfel als sulcus simialis (s. lunatus) moet worden aangeduid, zonder dat er van dieptewindingen, operculiseering, een eigenlijke aapspleet, sprake behoeft te zijn.

Deze groeve loopt bij die dieren dwars — veelal niet tot aan de middellijn toe — over een deel van het dorsale oppervlak van den lob. occipitalis. Er mondt geen andere sulcus in uit; zij ligt occipitaal van den sulc. parieto-occipitalis.

Bij sommige platyrrhinen (ateles) vormt de sulc. interparietalis (die den sulc. lunatus, zooals gezegd, niet bereikt) een T-vormig eindstuk, bij enkele exemplaren van halfapen somtijds reeds aangeduid. Ik verwijs voor dit geheele vraagstuk den belanghebbende naar het referaat, door Dr. ARIENS-KAPPERS in 1913 op het Internationaal Congres voor Geneeskunde te Londen uit te brengen: *Cerebral localization and the significance of sulci.*

Klimmende in de reeks der apen [2]) vinden we dat de sulc. interparietalis bij katarrhinen zijn distale einde heeft in de aapspleet. Tevens vindt men dan, dat in de diepte van de laatste schorswindingen zijn verborgen; haar occipitale lip krijgt dus een werkelijk operculiseerend karakter.

De hoogste katarrhinen — de anthropoiden — vertoonen doorgaans een begin van schijnbaren terugkeer tot lagere verhoudingen, doordat een deel der diepe overgangswindingen (de eerste) oppervlakkig is geworden. Deze is echter nog door den sulc. interparietalis van het oppervlakkig deel der 2de overgangswinding gescheiden. Een dergelijken toestand vindt men bij de vroeger door mij beschreven micro-

[1]) ZIEHEN, Ueber die Grosshirnfurchung der Halbaffen. Arch. f. Psych. Bd. 28 S. 898.

[2]) KÜKENTHAL u. ZIEHEN, Untersuchungen uber die Grosshirnfurchen der Primaten. Jenaische Zeitschr. für Naturwissensch. Bd. 29, S. 1.

Zie verdere literatuur by ARIENS KAPPERS (l. c.).

cefale idiote (l. c.). Wanneer nu bovendien de 2de en 3de overgangswinding oppervlakkig worden, d. w. z. wanneer deze uit de diepte van de aapspleet op het oppervlak van den lob. parietalis overgaan, dan blijft van het geheele aapspleetkomplex eventueel alleen de bodemgroeve over, die dan, wat haar parietale lip betreft, eene andere begrenzing heeft dan bij de anthropoiden het geval was, althans wat betreft het gebied der 2de en 3de overgangswinding. Intusschen is dit niet altijd het geval. Ook daar, waar van grove ontwikkelingsstoornissen als in het bovenaangehaalde geval van mikrocefalie geen sprake is, kan men kleine verborgen windingen aantreffen (zie ook sommige teekeningen bij Zuckerkandl l. c.). Dergelijke hersenen leveren den verbindenden schakel tusschen de aapspleet in engeren zin — zooals die bij anthropoiden voorkomt — en den sulcus lunatus (zooals we hem met Elliot Smith het best noemen) van den mensch. Over de frequentie van de aanwezigheid dezer groeve bij den Europeaan kan ik aan een bescheiden materiaal geen percentage opgeven van eenige statistische waarde.

Bij 22 idiotenhemisferen van het Herseninstituut vind ik haar 8 maal. Ook bij normale menschen komt zij „dikwijls" voor. Reeds Elliot Smith wees op de hersenfoto's bij Retzius. Ik kan dit aan ons eigen materiaal bevestigen. Of er, zooals Elliot Smith schijnt te meenen een voorkeur bestaat voor de linker hemisfeer in dit opzicht, kon ik niet stellig uitmaken.

Intusschen blijft bij al deze vaststellingen de noodzakelijheid zich te verstaan over de diagnose sulcus lunatus. Eene definitie daarvan te geven van volstrekte waarde, d. w. z. zonder daarin de verhouding tot naburige sulci te betrekken, is onmogelijk. Als voorwaarden tot het aannemen van een sulcus lunatus stelde ik in het algemeen de volgende verhoudingen en toestanden:

1. De betreffende groeve ligt eenigszins halvemaanvormig (met haar concaviteit occipitaal) of meer transversaal niet ver van de pool van de achterhoofdskwab;

2. In haar lateraal gedeelte mondt eene groeve uit, die veelal met de eerste temporale groeve samenhangt (sulcus praelunatus);

3, Min of meer parallel met haar, verder frontaal, ligt eene groeve, waarin de sulcus interparietalis zijn einde vindt (sulc. occipitalis transversus);

4. Het occipitale einde van den sulcus calcarinus valt (al of niet om den mantelkant heengebogen) achter haar, en grijpt soms in tusschen twee daar aanwezige *sulci occipitales* (die V-vormig kunnen samenhangen).

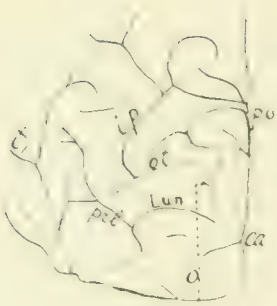


Fig. 1.
L. Occipitale kwab van den idioot *D* van achteren gezien. De stippellijn duidt de richting aan waarin de snede loopt waarnaar fig. 4 is genomen; voor de verkortingen zie tekst.

Figuur 1 stelt een van achteren geziene occipitale kwab (van een idioot) voor, waarop genoemde desiderata meest vervuld zijn.

Aan de hoofdeischen is voldaan: de ligging van de sulci occipitalis transversus (*o. t.*) en calcarinus (*ca*) resp. vóór en achter den sulcus lunatus) (*Lun.*) is typisch. In den eersten mondt de sulcus interparietalis (*i-p*); de sulcus parieto-occipitalis (*po*) snijdt frontaal van hem den medialen mantelkant. Eene aanduiding eener V-vorm der occipitale sulci (*o*) tusschen welke de sulc. calcarinus wijst, is aanwezig. De sulcus praelunatus (*prl.*) is duidelijk, hangt echter niet onmiddellijk samen met den sulc. temporalis primus (t_1). Alle andere hemisferen, die den sulcus lunatus bezitten, vertoonen een dergelijk beeld. De grootste variatie bestaat in de occipitale sulci en de verhoudingen van den sulcus praelunatus. Aan de genoemde „hoofdeischen" beantwoorden onze gevallen, waar een sulcus lunatus werd aangenomen, alle, met ééne uitzondering. In dit laatste (het betreft een idioot met in de sagittale afmeting wat kleine hersenen; hersengewicht ongeveer 1000 gram) is de cuneus zeer smal, doordat de sulcus calcarinus sterk dorsaal gericht is. Ter toelichting dient figuur 2. Op de grens van het achterste derde deel van den cuneus splijt deze groeve zich T-vormig. De onderste tak eindigt bij de occipitale pool, achter den sulcus lunatus, de dorsale tak bereikt den medialen mantelkant onmiddellijk achter den sulcus parietoöccipitalis; dus niet alleenver vóór den sulcus lunatus, maar zelfs vóór den sulcus occipitalis transversus. Zie fig. 3. Dat deze tak inderdaad tot den sulcus calcarinus moet worden gerekend, en niet een in den sulcus calcarinus uitmondende cunensgroeve is, leid ik af uit het feit, dat zijne lippen even duidelijk als het overige deel van den betreffenden sulcus eene fraaie streep van Vicq d'Azyr vertoonen. Met het gebruik maken van dit argument is een nieuw element in de redeneeringin gevoerd van mikroskopisch-anotomischen, en zelfs, zoo men wil, fysiologischen aard. Immers, velen zien in

Fig. 2.
L. occipitale kwab van den idioot *W.* van de mediale zijde gezien
po = sulc. parieto-occipitalis
ca = sulc. calcarinus
C = corpus callosum (splenium).

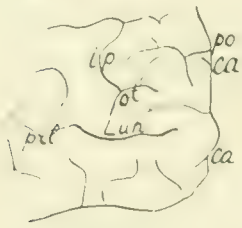


Fig. 3.
Dezelfde occipitale kwab als fig. 2 van achteren gezien. Verkortingen als boven.

het gebied waarover genoemde streep zich uitbreidt het eindigingsgebied der centripetale, geniculo-occipitale straling, het recipieerend optische schorsveld.

Afgescheiden van elke fysiologische funktie en zelfs van bepaalde projektieverbindingen, mag men bij den mensch als vaststaand aannemen, dat men, overal waar zich de typische stria Vicq d'Azyr vertoont, te doen heeft met een veld van eigen karakter, dat om zijne bijzondere betrekkingen in de groote meerderheid der gevallen tot de begrenzing van den sulcus calcarinus, als regio calcarina kan worden gekenschetst. Area striata (Elliot Smith) veld 17 (Brodmann) en regio calcarina worden diensvolgens bij den mensch als synonyma beschouwd. Met mijne bovenstaande gevolgtrekking, dat de in den sulcus calcarinus uitmondende cuneusgroeve inderdaad als een eindtak van dien sulcus opgevat moet worden, meen ik dus niets gewaagds te hebben beweerd.

Bij den aap strekt zich, zooals vooral Brodmann [1]) ons heeft geleerd, de area striata, (zijn veld 17), uit over de laterale vlakte van den lob. occipitalis (het operculum occipitale) tot aan de aapspleet.

Elliot Smith constateerde bij zijn Egyptenaren hetzelfde, zij het dan over een wat smallere strook van het betreffende gebied en hij gebruikt dat feit als een der argumenten om zijn sulc. lunatus met de aapspleet te homologiseeren. Deze schrijver vat het verband tusschen histologisch gekarakteriseerde velden en hersengroeven zeer schematisch op, in dien zin, dat hij als grenzen der eerste zeer regelmatig de laatste aanneemt en afbeeldt [2]). Daargelaten, dat zijne zienswijze na de onderzoekingen van Brodmann, Campbell, e.a. niet in dezen vorm is vol te houden, veronderstelt ze bovendien in het ons bezighoudend geval eene volkomen homologie in de verhouding tusschen den sulcus lunatus tot de area striata bij aap en mensch. Blijkens de fylogenese der hersengroeven bestaat er geen volkomen parallelisme tusschen de evolutie der groeven en de relatieve plaatsveranderingen der speciale schorszônes.

Reeds Ziehen [3]) wees op de betrekkelijke traagheid, waarmede in de ontwikkelingsreeks der zoogdieren sulci hun plaats veranderen.

Tot eenzelfde, doch verder doorgevoerde conclusie komt Ariëns-Kappers op andere gronden in zijn nog uit te brengen referaat; „sulci zijn conservatiever dan de naburige schorszônes".

[1]). Brodmann: Vergleichende Lokalisationslehre der Grosshirnrinde. Leipzig 1909.

[2]) Elliot Smith: A new topographical survey of the human cerebral cortex. Journ. of Anat. and Physiol. Vol. 41.

[3]). Ziehen: Ein Beitrag zur Lehre von den Beziehungen zwischen Lage und Function im Bereich der motorischen Region der Grosshirnrinde, mit specieller Rücksicht auf das Rindenfeld des Orbicularis oculi. Arch. f. Physiologie 1899, S. 173.

Wanneer dus al bij den mensch de area striata tot aan den sulcus lunatus — waar die aanwezig is — zich uitbreidt, dan mag men hierin een zeer welkome bevestiging zien van het langs anderen morfologischen) weg vastgestelde feit der overeenkomst tusschen sulc. lunatus en aapspleet. Uitgangspunt *ten bewijze* eener homologie — als hoedanig Elliott Smith deze omstandigheid opvat — kan ze echter niet zijn. Voorzoover met zekerheid de uitbreiding der area striata makroskopisch (met de loupe) kan worden nagegaan (hierop steunt Elliot Smith's onderzoek dienaangaande) levert het materiaal van het Herseninstituut niet eenvormige gegevens. Niet altijd schijnt de area striata dorsolateraal door den sulc. lunatus begrensd te worden; ook is deze begrenzing geene scherpe in dien zin, dat groeve en veld zonder éénige tusschenruimte moeten aaneensluiten (hierin stemt ons materiaal met Brodmann's Javaan overeen). Het type der cellaminatie levert dezelfde gegevens als dat der uitbreiding van Vicq d'Azyr's streep. Bijgaande figuur 4 geeft van de laatste een duidelijk beeld. Ze is vervaardigd naar een snede, iets lateraal van de streek, waar in figuur 1 eene stippellijn is getrokken. Het praeparaat snijdt dus den sulc. lunatus loodrecht.

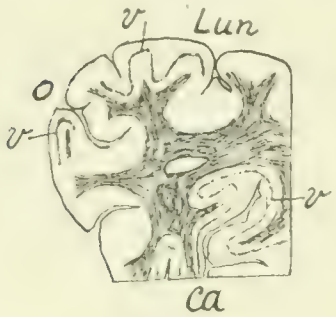


Fig. 4.
v = stria Vicq d'Azyr; overige verkortingen als boven.
Sagittale snede door den occipitalen kwab van den idioot *D.* (zie figuur 1).

De in de figuur geplaatste letters maken eene verdere beschrijving haast overbodig. Alleen maak ik opmerkzaam op de geringe diepte van den sulc. lunatus, die men bij anthropoiden nooit vindt. Bij den mensch (ons materiaal) snijdt deze groeve zeer verschillend diep in de schors; ook in dit opzicht schijnt ze alle overgangen te vertoonen tusschen den anthropoidachtigen staat en haar algeheele verdwijning van het hersenoppervlak; hare einden zijn het ondiepst.

Het heeft den schijn alsof eerst de verborgen windingen, dan ook haar bodem naar de periferie wordt gebracht; de schors wordt „gladgestreken".

Het onmiddellijk verband tusschen area striata en sulc. lunatus door Elliot Smith bij zijne Egyptenaren aangetoond, — in figuur 4 ook duidelijk — behoeft bij den Europeaan, die dezen sulcus bezit, niet te bestaan. Maar zelfs is het — althans aan het te mijner beschikking staand materiaal — niet mogelijk in gevallen, waar een sulcus lunatus aanwezig is, altijd eene grootere uitbreiding van de area striata op het laterale hersenoppervlak vast te stellen, dan waar

geen spoor van genoemde groeve te vinden is. Van eene begrenzing in SMITH's zin is dan natuurlijk in het geheel geen sprake meer; het is eene illustratie van het bovengenoemde conservatisme van groeven, zelfs van ééne, die bestemd is om te verdwijnen [1]).

Ik heb mij afgevraagd of tusschen het voorkomen van een sulcus lunatus op het laterale schorsoppervlak en de uitbreiding der area striata aan den medialen hemisfeerwand, eenige samenhang bestond in zoover, als deze laatste in 't algemeen samenhangt met — afhankelijk is van — den loop en de vertakkingswijze van den sulcus calcarinus. Daaromtrent liet zich niets regelmatigs vaststellen. Een sulcus lunatus kan bij alle soorten van spoorgroeve gevonden worden. Van twee vormen gaf ik reeds voorbeelden.

Ik kan er als derde, uiterste, nog aan toevoegen een geval waar sulcus calcarinus en sulcus parietoöccipitalis nergens samenhangen, waar een oppervlakkige cuneo-limbische overgangswinding aan den punt van den cuneus bestaat, juist zooals — haast altijd — bij anthropoiden wordt gevonden.

De ook hier aanwezige sulc. lunatus vertoonde *alle* bovengenoemde kenmerken. Een meer of minder „anthropoide" toestand van den cuneus, veroorzaakt door variaties in het beloop van den sulcus calcarinus, staat echter, naar het schijnt, met het voorkomen van een sulcus lunatus niet in verband.

In het algemeen is de aanwezigheid van een sulcus lunatus volstrekt geen *bewijs* van onvolkomen ontwikkeling der betreffende hersenen. Ook bij normale Europeanen komt hij stellig veel voor, zooals ELLIOT SMITH reeds uit afbeeldingen van anderen terecht opmaakte. De hier gebrachte voorbeelden werden aan idioten ontleend, omdat ik aan een betrekkelijk klein materiaal zoo sterke variaties aan de mediale occipitale oppervlakte vond, telkens met duidelijken sulcus lunatus op den lateralen wand. Dat voor deze afwijkingen in het beloop van groeven en windingen ontwikkelingsgebreken aansprakelijk kunnen zijn, is niet onwaarschijnlijk doch onbewijsbaar in verband met de vele variaties bij normalen.

Of en hoe — in een bepaald geval — het voorkomen van den sulcus lunatus met zulk een „gebrek" samenhangt, dit onttrekt zich volkomen aan onze waarneming.

---

[1]) In een geval van anophthalmie bestond een fraaie aapspleet; de area striata bereikte, aan het mediale hersenoppervlak, nauwelijks de occipitale pool; calcarinaloop normaal.

Microbiologie. De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan van den Heer H. J. WATERMAN: *„Kringloop van de fosfor bij Aspergillus niger"*.

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

In eene vorige mededeeling [1]) heb ik aangetoond, dat de stikstof in het organisme een met dien der koolstof [2]) analogen kringloop volbrengt.

Deze beide elementen worden in het organisme opgehoopt, terwijl ze later gedeeltelijk worden uitgescheiden, en wel de koolstof als koolzuur en de stikstof als ammoniak.

Tevens is gebleken, dat een overmaat dezer elementen de sporenvorming vertraagt. Voor de koolstof vergelijke men daartoe tabel II*a*, II*b* en III (pg. 451, 452 en 464 Folia microbiologica); voor de stikstof volgt dit o. m. uit tabel VI (Verslagen 1912, pg. 772).

Thans heb ik den kringloop van de fosfor bestudeerd en bevonden, dat deze met dien der beide genoemde elementen overeenkomstig is.

In de eerste plaats overtuigde ik mij, dat het fosforgehalte van een oude, uitgewerkte *Aspergillus niger* kultuur, onafhankelijk van de wijze, waarop deze verkregen werd, constant is.

Het schimmeldek werd vóór de analyse met gedistilleerd water uitgewasschen en na drogen, met rookend salpeterzuur in een toegesmolten buis gedestrueerd. In de aldus verkregen oplossing werd de fosfor als ammoniumfosformolybdaat $NH_4{}_3PO_4 . 12 MoO_3$ volgens FINKENER bepaald. [3]) De uitkomsten van dit onderzoek vindt men in tabel I.

Gemakshalve zal ik, evenals dit bij de stikstof is gedaan, het begrip *„fosforgetal"* invoeren, waaronder men moet verstaan de hoeveelheid der, per 100 gewichtsdeelen verbruikte koolstof, in de schimmel vastgelegde fosfor. Daar nu bij de in tabel I beschreven proeven

---

[1]) Verslagen Kon. Akad. 1912. pg. 772.

[2]) Folia microbiologica (1912) Bd. I. pg. 442.

[3]) Daartoe wordt de ammoniumnitraat en salpeterzuur bevattende vloeistof verhit tot de eerste kookbellen ontstaan en vervolgens met ammoniummolybdaat onder voortdurend roeren geprecipiteerd. Het aldus verkregen neerslag wordt met een ammoniumnitraat en salpeterzuur bevattende vloeistof uitgewasschen, vervolgens in verdunde ammoniak opgelost, aan de verkregen heldere oplossing eene flinke hoeveelheid ammoniumnitraat en een kleine hoeveelheid ammoniummolybdaat toegevoegd, daarna wederom verhit tot de eerste kookbellen ontstaan; ten slotte wordt heet salpeterzuur onder voortdurend roeren toegevoegd. Het neerslag, dat zich hierbij afscheidt, wordt, na bezinking, in een Goochsche kroes gebracht en bij 160° in een luchtstroom tot constant gewicht gedroogd.

TABEL I.

Omstandigheden van kultiveeren: 50 cM³. zeer zuiver gedistilleerd water, waarin opgelost: 2% glukose en de hieronder te noemen anorganische bestanddeelen. Temp.: 33° C.

No.	Anorganische bestanddeelen	Ouderdom	$(NH_4)PO_4 . 12MoO_3$ (milligr.)	Fosfor in schimmel (milligr.)	Fosforgetal
1	0,15% ammoniumnitraat 0,05 „ fosforzuur (gekristalliseerd) 0,1 „ magnesiumsulfaat („)	90 dagen	33,3	0,55	0,15
2	0,1 „ calciumnitraat (watervrij) 0.1 „ rubidiumchloride	„ „	32,9	0,55	0,15
3	0,15 „ ammoniumnitraat 0,1 „ kaliumchloride 0,1 „ magnesiumsulfaat (gekr.) 0,05 „ calciumnitraat (watervrij) 0,05 „ ammoniumfosfaat 0,05 „ fosforzuur (gekristalliseerd) 0,00001 mgr.: $MnCl_2 . 4Aq$	50 „	25,2	0,4	0,1
4	Als No. 3, maar in plaats van 0,00001 mgr.: 0.0001 mgr. $MnCl_2 . 4Aq$	„ „	19,4	0,3	0,1
5	Als No. 4, maar in plaats van 0,0001 mgr.: 0,01 mgr. $MnCl_2 . 4Aq$	„ „	23,0	0,4	0,1
6	0,4 % kaliumnitraat 0,15 „ KH_2PO_4 0,15 „ magnesiumsulfaat (gekr.) leidingwater	30 „	66,8	1,1	0 25
7	0,15% KH_2PO_4 0,06 „ magnesiumsulfaat (watervrij) leidingwater en 0,08% NH_4Cl	„ „	37,2	0,6	0,15
8	Als No. 7, maar in plaats van 0,08% NH_4Cl: 0,12% NH_4Cl	„ „	25,2	0,4	0,1
9		„ „	29	0,5	0,1
10	Als No. 9, maar in plaats van 0,12%: 0,32% NH_4Cl	„ „	28	0,45	0,1

alle glukose 1000 milligr. was geassimileerd en met deze hoeveelheid 400 mgr. koolstof overeenkomt, heeft men het gevonden aantal mgr. fosfor slechts door 4 te deelen, om het fosforgetal te vinden.

Zooals men uit de grootte dezer getallen ziet, is dit fosforgetal voor een oud, uitgewerkt schimmeldek vrijwel constant, zoodat ook in dit opzicht zich de fosfor geheel bij de koolstof en stikstof aansluit.

In de tweede plaats werd de invloed van verschillende stijgende fosfaatconcentraties op de stofwisseling van *Aspergillus niger* bestudeerd. De uitkomsten dezer proeven vindt men in tabel II. De fosfor werd als kaliumbifosfaat aan de voedingsvloeistof toegevoegd, terwijl ik mij door eene analyse er van overtuigde, dat het fosforgehalte dezer verbinding inderdaad met de formule KH_2PO_4 overeenkwam.

Reeds na één dag was in alle Nrs. behalve in Nrs 1 en 2, groei waar te nemen. Na 2 dagen was deze in Nrs 4 t/m 18 belangrijk toegenomen, terwijl ook Nrs 1 en 2 een begin van groei vertoonden. Na drie dagen was de groei in Nrs 1 en 2 niet toegenomen, evenmin in Nr 3, waar echter meer mycelium dan bij 1 en 2 was gevormd. De groei nam in de achtereenvolgende Nrs toe en was in Nr 8 reeds sterk. Dit bleef zoo, ook na 7 en 14 dagen.

Overtuigend is de vertraging der sporenvorming na 2 en na 3 dagen bij die proeven, waar de hoeveelheid toegevoegde fosfor groot is. Na 2 dagen hadden 3 t/m 6 reeds vrij veel sporen. In 7 en 8 waren er toen weinig, terwijl in de volgende Nrs bijna geen sporen aanwezig waren. Na 3 dagen hadden 3 t/m 6 veel sporen, 7 vrij veel, 8 weinig en de Nrs met grootere hoeveelheden fosfor zeer weinig sporen. Alleen in Nrs 17 en 18 was de sporenvorming van belang en ongeveer gelijk aan die van Nr 8. Hetzelfde verschijnsel heb ik ook bij de werking van het kalium en reeds vroeger bij de koolstof en stikstof waargenomen, zoodat het van algemeene beteekenis schijnt te zijn. Men kan dit als volgt verklaren: Indien een overmaat van het betreffende element, in dit geval fosfor, aanwezig is, worden de cellen voortdurend met nieuwe voedingsstof en de daaruit ontstane tusschenproducten overladen, waardoor de sporenvorming wordt vertraagd. Wordt de overmaat van het betreffende element zeer groot, dan is het mogelijk, dat het geheele proces der stofwisseling dermate wordt versneld, dat ook de sporenvorming sneller plaats vindt. Vermoedelijk is dit bij Nrs 17 en 18 verwezenlijkt, waar drie dagen na enting meer sporen waren gevormd dan bij Nrs 9—16. Een en ander kan men echter niet, dan met de noodige voorzichtigheid toepassen. Allerlei gecompliceerde gevallen kunnen zich voordoen,

TABEL II.

50 cM³. zeer zuiver gedistilleerd water, waarin opgelost: 0,15% ammoniumnitraat, 0,1% kaliumchloride, 0,1% magnesiumsulfaat (gekristalliseerd), 0.05% calciumnitraat (watervrij), 0,00025% $MnCl_2 . 4Aq.$, 2% glukose (watervrij).

Nr.	Toegevoegde hoeveelheid fosfor (milligr.)	Fosfor in milligr. in vloeistof als fosfaat	Fosfor in milligr. in schimmelmateriaal	Geassimileerde glukose	Fosforgetal	Fosfor in milligr. in vloeistof als fosfaat	Fosfor in milligr. in schimmelmateriaal	Geassimileerde glukose	Fosforgetal	Fosfor in milligr. in vloeistof als fosfaat	Fosfor in milligr. in schimmelmateriaal	Geassimileerde glukose	Fosforgetal	Geassimileerde glukose	Drooggewicht in milligr.
		na vier dagen				na vijf dagen				na zeven dagen				na zestien dagen	
1,2	0													± 10%	
3	0,02													+ 30 „	30
4, 5	0,22													ruim 40 „	100; 106,5
6	0,44													55	150
7	0,66													83	259
8	0,88														
9	1,1	0	1,0	83%	0,3										
10	1,55	0		79 „	0,5										
11	2,1	0		87 „	0,6										
12	3,2														
13, 14	4,2	fosfaat is niet aanwezig	2,9	96 „	0,75										
15	10,5									8,7	1,6	100%	0,4		
16	20,7						1,5	100%	0,4						
17	104,—														
18	207,—														

Zoo zullen er elementen zijn, welker verbindingen in zeer kleine concentraties de sporenvorming tegengaan [1]; en daar zullen de grenzen geheel anders gelegen zijn. Na zeven dagen zijn de verschillen in sporenvorming niet meer waarneembaar.

De gevormde hoeveelheid schimmelmateriaal is zeer gering bij Nrs 1 en 2, waar geen fosfor werd toegevoegd en stijgt natuurlijk met het grooter zijn der aanwezige hoeveelheid fosfor; hiermede gaat het assimileeren der glukose parallel.

Na vier dagen bleek, dat in Nrs 9, 10 en 11 geen fosfaat meer in de oplossing was, na dienzelfden tijd was in Nrs 13 en 14 nog wel fosfaat aanwezig. Uit die waarneming volgde, dat het schimmelorganisme alle bij de drie eerstgenoemde proeven aanwezige fosfor tot zich had getrokken. Daar deze hoeveelheden, vooral die van Nr. 11, belangrijk grooter zijn dan de hoeveelheid fosfor, die in oude, uitgewerkte schimmeldekken aanwezig is (tabel I), was — zij het ook langs indirecten weg — het bewijs geleverd, dat ook de fosfor bij den kringloop van dit element, bij het begin der ontwikkeling, in belangrijke hoeveelheden in het organisme wordt opgehoopt. Het fosforgetal zal dan hoog zijn. Dit resultaat werd nu langs directen weg door de analyse van het schimmelmateriaal bevestigd. Zoo bleek bij Nr. 9, dat alle uit de oplossing verdwenen fosfor zich in 't organisme bevond (ca. 1 mgr.). Bij Nrs. 13 en 14 was 2,9 mgr. fosfor in het schimmelmateriaal aanwezig, eene hoeveelheid, die 7 à 8 maal zoo groot is als die, in oude schimmeldekken aanwezig. Het hiermede overeenkomende fosforgetal is **0.75**. Dit getal kan zelfs nog grooter zijn, zooals uit eene proef blijkt, die, ter vergelijking, mede hier zij vermeld: In een vijf dagen oud schimmeldek (kultuurvloeistof: 50 cM³ gedistilleerd water, 0,15 ammoniumnitraat, 0,1 % KCl, 0,1 % $MgSO_4$ (gekrist.), 0,05 % Ca-nitraat (watervrij), 0,05 % fosforzuur (gekrist.), 2 % glukose), was 3,9 mgr. P. aanwezig. Aangezien toen alle glukose was verbruikt, was het hierbij behoorende fosforgetal = **1,0**.

In tegenstelling met hetgeen bij de kool- en stikstof gevonden werd, is deze hoeveelheid fosfor los in het organisme gebonden. Gedurende 10 minuten uitkoken met water is reeds voldoende, om belangrijke hoeveelheden fosfaat in oplossing te doen gaan. Van een uitgewerkt schimmeldek gaat, indien het op dezelfde wijze behandeld wordt, geen of bijna geen fosfaat in oplossing; dit geldt eveneens voor stoffen als lecithine of phytine. Met het ouder worden van het schimmelmateriaal keert de overtollige, in dit organisme opgehoopte,

[1]) Verslagen Kon. Akad., October 1912.

hoeveelheid fosfor als fosforzuur in de oplossing terug. Langs indirecten weg kon dit reeds ten deele blijken uit het feit, dat de fosforgetallen van uitgewerkte kulturen zeer klein waren (tabel I). Door directe analyse, zoowel van 't schimmelmateriaal als van kultuurvloeistof van Nr. 15 na 7 dagen en van 't schimmelmateriaal uit Nr. 16 na 5 dagen, werd dit bewezen. Bij Nr. 15 is na zeven dagen de som der in de kultuurvloeistof en schimmel aanwezige hoeveelheid fosfor $8,7 + 1,6 = 10,3$ mgr. Totaal was 10,5 mgr. toegevoegd, zoodat er geen fosforverlies, b.v. in den vorm van fosforwaterstof, plaats vindt.

Door deze studie van den kringloop der elementen krijgen we een dieper inzicht in de beteekenis daarvan voor 't organisme, dan tot dusver het geval was. Men ziet, dat de in een oude kultuur voorkomende hoeveelheden van elementen als stikstof en vooral als fosfor, geen maatstaf zijn voor de hoeveelheden, die tijdens de ontwikkeling inderdaad werkzaam waren. In geringe mate was dit ook reeds bij de koolstof het geval. Daar kon het plastisch aequivalent van de koolstof tot op de helft dalen. Bij de stikstof was er eene drievoudige opeenhooping, bij de fosfor kon ik eene tienvoudige opeenhooping aantoonen. De voor de normale stofwisseling benoodigde hoeveelheden van dit laatste element, en dit geldt ook, zij het dan in mindere mate, voor de stikstof, zijn veel grooter dan men algemeen aanneemt. Wanneer men de opeenhooping der elementen met elkaar vergelijkt, schijnt het, dat deze gedurende den kringloop het grootst is bij die elementen, welke een gering blijvend percentage der bestanddeelen van het organisme uitmaken. Eenzelfde hoeveelheid van een element kan tijdens het verloop eener proef zeer veel malen actief in de stofwisseling van verschillende cellen betrokken zijn.

Van dit standpunt uitgaande, kan de studie van den kringloop van elementen als b.v. mangaan, die reeds in reusachtige verdunningen werkzaam zijn, nog vele interessante uitkomsten geven.

Delft, Org. Chem. Lab. der T. H.

Physiologie. — De heer Wertheim Salomonson doet eene mededeeling: „*Over verkortingsreflexen.*"

Met den naam van verkortingsreflex duid ik een bepaald verschijnsel van reflectorischen oorsprong aan, bestaande in een spiercontractie welke optreedt in onmiddellijke aansluiting aan een passieve nadering der uiteinden van de spier tot elkander. Hierbij laat ik voorloopig geheel in het midden of deze passieve spierverkorting de oorzaak van de reflectorische contractie is.

Wat geschiedt er, in het algemeen gesproken, wanneer een lichaamsdeel passief bewogen wordt. Hierbij wordt een bepaalde spiergroep uitgerekt, terwijl een andere spiergroep passief verkort wordt. Laten wij in de eerste plaats zien, wat het directe gevolg is van de rekking van de eene spiergroep, om daarna het directe gevolg op de passieve verkorting na te gaan.

Het spierapparaat van elk levend dier bevindt zich in rusttoestand niet in algeheel verslapten toestand: steeds blijft een zekere spanning aanwezig, die men met den naam van *tonus* bestempelt. Deze tonus bestaat dus in een toestand van elastische spanning. Hij wordt voor het grootste gedeelte beheerscht door invloeden van uit het zenuwstelsel, afkomstig van de perifere sensibele neuronen, de hoogere motorische neuronen enz.

Ook de hersenschors, de groote gangliongroepen in de groote hersenen, het cerebellum oefenen invloed op dien tonus uit, waarbij zich het eigenaardige feit voordoet, dat de mate van tonus sterk wisselt onder verschillende omstandigheden en zich steeds automatisch aanpast aan den bestaanden rekkingstoestand van de spier. Wordt deze dus bij een passieve beweging langzaam uitgerekt, dan zien wij den vorm eenigszins veranderen: de spier wordt wat langer, wat dunner, doch de spanningstoestand verandert niet noemenswaardig. Alleen bij zeer sterke rekking zien wij de spanning toenemen. Ditzelfde geschiedt ook wanneer de rekking snel of plotseling plaats grijpt.

Bij de passieve verkorting geschiedt iets analoogs. Ook hier past zich de spier automatisch aan den nieuwen toestand aan. De spier legt zich niet in vouwen of plooien, doch wordt wat korter en dikker, doch in het algemeen verandert de spanning niet in belangrijke mate, mits de passieve verkorting niet al te snel of in te sterke mate geschiedde.

Dit alles geschiedt automatisch, althans wanneer het zenuwapparaat intact is. Zoodra wij de spier losmaken van het zenuwapparaat kan deze bij de passieve verkorting zich somtijds wel eenigszins plooien, afgezien van de geringe aanpassing, die nog in ontzenuwde spiervezelen valt waar te nemen. Bovendien beantwoordt aan elke lengte ook een bepaalde spanning.

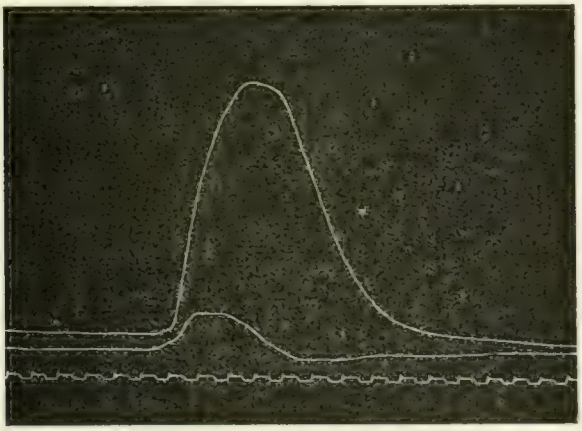
Behalve deze automatische verdikking als uiting van tonusverandering door de passieve verkorting teweeggebracht, vinden wij somtijds, *dat de passieve spierverkorting een echte spiercontractie teweegbrengt.* Dit laatste verschijnsel is het, dat ik hierboven als verkortingsreflex heb aangeduid.

Wordt bij enkele menschen de voet plotseling krachtig dorsaal gebogen, dan kunnen wij soms daarbij een snel voorbijgaande krach-

tige contractie van den m. tibialis anticus waarnemen. Op het einde van deze contractie wordt dan pas de verdikking tengevolge van de nieuwe tonus-instelling zichtbaar. Laat ik hier onmiddellijk aan toe voegen dat volstrekt niet bij alle menschen dat verschijnsel duidelijk valt waar te nemen, en bovendien dat het niet altijd gemakkelijk op te wekken is. Intusschen is het aan den voet aan den tibialis anticus nog het gemakkelijkst te verkrijgen. Soms kan het echter ook zeer goed in andere spieren verkregen worden, b.v. in de groep van biceps en semitendinosus en semimembranosus. Ook heb ik het aan de armen gezien in het biceps- en in het triceps-gebied.

Om het verschijnsel zoo duidelijk mogelijk objectief zichtbaar te maken heb ik het geregistreerd. Daarvoor werd gebruik gemaakt van een toestel, dat ik voor ruim 9 jaren heb doen vervaardigen voor de studie van den voetclonus. De moeilijkheid bij dit registreeren bestond namelijk in de bevestiging van een paar ontvangkapsels van Marey op zoodanige wijze, dat bij de heftige beenbewegingen geen verplaatsing van deze kapseltjes optrad ten opzichte van de beenige deelen van het onderbeen. Deze moeilijkheid werd overwonnen met behulp van twee verstelbare beugels, waarvan de eerste op den rand van de tibia, de andere op de beide malleolen steunde. De beide beugels waren verbonden door een lichte stang waaraan de ontvangkapsels bevestigd werden. Met behulp van deze inrichting

Fig. 1.

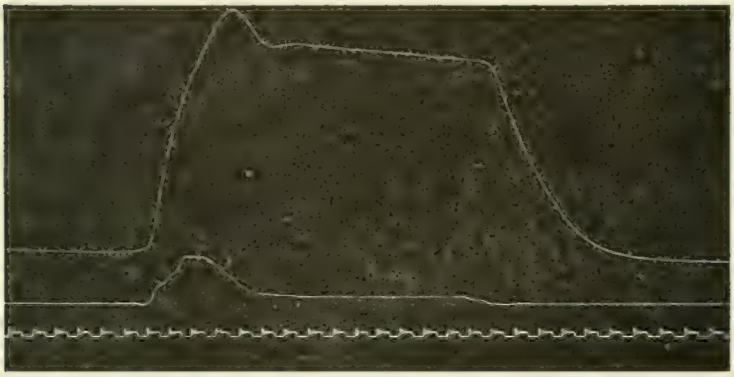


Verkortingsreflex in den tibialis anticus bij gezonden man.
Boven: voetverplaatsing.
Midden: tibialisverdikking.
Onder: tijdcurve met 0,1 secondenteekens.

was het mogelijk de verdikking van elke verlangde spier aan het onderbeen afzonderlijk op te schrijven. Met dit toestel werd nu grafisch opgeteekend de verplaatsing van den voet ten opzichte van het onderbeen en de verdikking van den m. tibialis anticus.

Ik reproduceer hiernevens eenige curven (fig. 1 en 2) die op deze wijze verkregen zijn. De bovenste lijn geeft de voetbeweging aan, waarbij een stijgen van de curve een dorsaalwaartsche verplaatsing

Fig. 2.



Verkortingsreflex in tibialis anticus bij gezonden man.
Bovenste lijn : verplaatsing van voet.
Middelste lijn : verdikking v. d. tibialis anticus.
Onderste lijn : tijdcurve met $^1/_{10}$''-teekens.

beteekent. De middelste lijn geeft de verdikking van den m. tibialis anticus aan. Daaronder is een tijdcurve geschreven welke $^1/_{10}$ seconde teekens geeft.

Fig. 1 toont de verdikkingscurve van den tibialis anticus bij een kortdurende dorsale beweging van den voet, terwijl fig. 2 het effect aangeeft bij een snelle dorsale voetbeweging, waarbij de voet eenigen tijd in dorsaal geflecteerden stand gehouden wordt. Terwijl in de eerste curve alleen de korte tibialis-samentrekking zichtbaar is, vindt men in fig. 2 bovendien duidelijk de verdikking door den tonus veroorzaakt, weergegeven. Deze verdikking sluit zich onmiddellijk bij de begin-contractie aan.

De grafische registreering leert ons bovendien onmiddellijk een belangrijk feit n.l. dat de spiercontractrie van den tibialis zeer snel volgt op de beweging van den voet. Meten wij een groot aantal curven, dan blijkt het dat de tijd die verloopt tusschen het begin van de dorsale voetbuiging en het begin der tibialis contractie bij nagenoeg elke proefreeks volkomen constant is. Dit feit is aldus

nog al gemakkelijk vast te stellen. Wij nemen daartoe in de curve van de voetbeweging die eenige centimeters hoog is een bepaalde hoogte b.v. 1 millimeter als uitgangspunt aan, terwijl eveneens in de verdikking van den tibialis anticus een zeker bedrag b.v. van 1 mm. in de curvenhoogte als begin van de contractie wordt aangezien. Onder deze veronderstelling is het tijdsverschil tusschen deze beide tijdpunten van de grootte orde van 0,028 à 0,032 seconde. En het blijkt dat dit tijdsverschil voor elke contractie hetzelfde is.

Hieruit mag de gevolgtrekking gemaakt worden dat wij vermoedelijk met een reflectorisch verschijnsel te doen hebben. Indien wij met een willekeurige spiersamentrekking te doen hadden zou de latente periode veel minder constant zijn. Bovendien zou de orde van het tijdsverschil veel grooter zijn. Wij weten dat de kortste tijd die verloopt tusschen een zintuigindruk en een daarop volgende gewilde spiercontractie van de grootte orde van 0,12—0,15 seconde is. Bovendien worden deze korte tijden slechts zelden bereikt, en dan nog maar alleen door geoefende proefpersonen. Alleen bij de meest geoefenden mag van een voldoende mate van constant-zijn van dit tijdsinterval sprake zijn. Geheel anders is het met de reflexverschijnselen, die een veel grootere standvastigheid bezitten. Terwijl deze standvastigheid van de latente periode voor de reflexen na zintuig prikkels betrekkelijk nog gering is en in niet onbelangrijke mate afhangt van de intensiteit van den prikkel en de uitbreiding van het geprikkelde gebied, vinden wij bij de groep der z.g. diepe reflexen, dat de intensiteit van den prikkel haast geen invloed op de latente periode bezit en dat bovendien de duur geringer is dan bij alle andere reflexen. De grootteorde der latente periode der oppervlakkige reflexen is bijna 0,1 seconde. De latente periode van de diepe reflexen is van de grootte orde van 0,035 seconde. Bij deze getallen moeten wij in aanmerking nemen dat daarmede bedoeld wordt, de tijd die verloopt van af het oogenblik van den prikkel tot aan het oogenblik waarop wij met behulp van *mechanische* hulpmiddelen het begin der spiercontractie kunnen bepalen. Door registreering van den actiestroom die de spiercontractie inleidt krijgen wij eenigszins korter tijden.

Nu kon ik bij onzen reflex onmogelijk de latente periode nauwkeuriger meten, dan ik gedaan heb. Dit ligt niet aan de moeilijkheid om het einde van de latente periode d.w.z. het begin van de tibialis contractie te bepalen. Dit begin kan nu reeds gemakkelijk op minder dan 0,005 seconde vastgesteld worden en zou door registreering van den actiestroom nog wel op 1 of 2 duizendste deelen van een seconde kunnen worden vastgesteld. De moeilijkheid

ligt uitsluitend bij de bepaling van het oogenblik waarop de prikkel inwerkt. Deze prikkel wordt uitgeoefend tijdens de passieve dorsaalbuiging van den voet. Wij weten niet op welk oogenblik van de voetbeweging de prikkel afgegeven wordt; of de voet een zekere snelheid moet hebben verkregen. Ik heb den indruk gekregen dat dat laatste zeker noodig is. Wordt de voet langzaam gebogen dan zien wij alleen de tonus-verdikking en niet de reflexcontractie. Wordt de voet snel over een korten afstand bewogen dan gelukt het nu en dan wèl, andere malen niet om de reflex op te wekken.

Er heerscht dus onzekerheid om te bepalen op welk punt van de kromme die de voetbeweging aangeeft het oogenblik van den prikkel ligt. Nemen wij aan als begin der latente periode het eerste oogenblik, waarop de curve zich zeker boven de nullijn verheft en ook als einde van de latente periode het moment waarop de tibialisverdikking begint zichtbaar te worden, dan vind ik tijden die afwisselen tusschen 0.038 en 0.045 seconde en een gemiddelde van 0,041 seconde vertoonen. Wordt daarentegen een verhefling van 1 m.m. voor de snelbeweging-curve en van 1 m.m. voor de verdikkingscurve van den tibialen anticum genomen, dan daalt de latente periode tot ruim 0.029 seconde, als gemiddelde berekend uit een twintigtal contracties.

Hoewel de bepaling van de latente periode hier nog onnauwkeurig is, is het toch van belang dat de grootte hier volkomen overeenstemt, met die welke men bij de peesreflexen vindt, wanneer daarbij ook de mechanische registreering gebruikt wordt.

De duur van de contractie zelve is een punt dat ook nog nader beschouwd moet worden. Uit de directe waarneming tijdens het opwekken der contractie krijgt men ongetwijfeld den indruk dat wij met een enkelvoudige spiersamentrekking te doen hebben, terwijl alleen, wanneer de voet zeer krachtig en bij voortduring geflecteerd gehouden wordt, mogelijkerwijze een contractie van een eenigszins langeren duur schijnt te kunnen ontstaan. Bij uitmeting van de curven wordt dit bevestigd. Wij vinden namelijk dat meestal de samentrekking een duur heeft, die kan afwisselen van 0.2 tot 0,5 seconde. Slechts een enkel maal vindt men een ietwat langere contractie. In dergelijke gevallen echter zien wij in de curve een tweede verhefling verschijnen die òf tot stand komt door een soort van clonismus òf wel het gevolg is van een contractie die uit een hooger gelegen reflex-centrum of zelfs willekeurig opgewekt wordt. Het is zelfs waarschijnlijk dat elk dezer drie mogelijkheden de een of de andere maal aanwezig kan zijn. Wij komen hierop nog nader terug.

Op grond nu van de hierboven genoemde feiten, n.l.:

1e dat de latente periode zeer constant is.

2e dat de duur der latente periode overeenstemt met die welke bij de z.g. diepe reflexen voorkomt.

3e dat de contractie zelve als regel de eigenschappen bezit van een enkelvoudige contractie, meen ik de gevolgtrekking te mogen maken, dat wij hier inderdaad te doen hebben met een echt reflexverschijnsel.

Gaan wij uit van deze opvatting, die zooals ik reeds opmerkte alleszins gemotiveerd schijnt, dan doet zich in de eerste plaats de vraag voor naar den zetel van het reflexcentrum en vervolgens naar den aard van het reflexogene mechanisme.

De eerste vraag is vrij gemakkelijk te beantwoorden. Uit den duur van de latente periode mag onmiddellijk de gevolgtrekking gemaakt worden dat het reflexcentrum niet hoog centraalwaarts gezeteld is. Een andere mogelijkheid als een medullaire zetel laat zich nauwelijks denken. Het verschijnsel sluit zich vermoedelijk geheel aan bij de diepe reflexen, d.w.z. de peesreflexen en de periostreflexen en mag vermoedelijk als een nieuwe derde varieteit der diepe reflexen aangezien worden.

Moeilijker is de tweede vraag te beantwoorden. Wij weten dat de reflex tot stand komt na de snelle passief uitgevoerde dorsaalflexie van den voet. Maar hierbij worden niet alleen de spieren waarin de reflex optreedt passief verkort, doch tevens worden de antagonisten passief gerekt. Klinisch bestaat voorloopig geen mogelijkheid, om uit te maken welke van deze beide gebeurtenissen de reflexcontractie doet ontstaan. Zelfs het toeval van de doorscheuring of doorsnijding van de achillespees, zou misschien niet eens met zekerheid een oplossing kunnen geven nml. alleen wanneer zou blijken dat bij doorgesneden achillespees de reflex nog wel opgewekt kan worden. Bij ontbreken van de reflex bij doorgesneden achillespees zou nog onzekerheid blijven bestaan, daar de reflex niet bij alle gezonde individuen opgewekt kan worden.

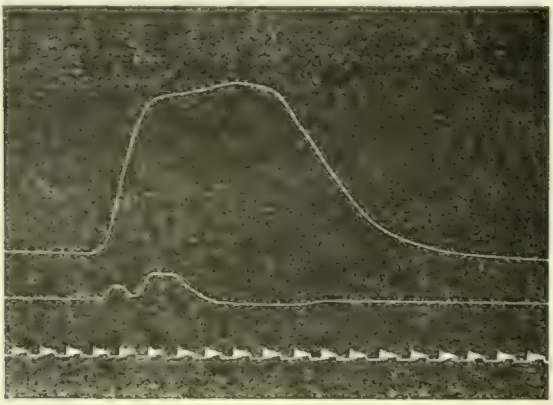
Hoewel hier dus geen positief antwoord kan gegeven worden meen ik toch het vermoeden te mogen uitspreken dat niet zoozeer in de verkorting van de spier zelve als wel in de rekking van den antogonist de reflexogene werking moet gezocht worden.

Bij een reflexverschijnsel mag nog gevraagd worden naar de beteekenis of het doel. In het algemeen genomen zijn reflexen beschermingsinrichtingen voor bepaalde deelen van het organisme. De aanraking van de cornea veroorzaakt de ooglidreflex waardoor de cornea met de beschermende oogleden gedekt wordt. Het plotseling rekken van de kniepees veroorzaakt de quadricepscontractie

die het been strekt waarbij het kniegewricht tegen uitwendig geweld het best beschermd wordt. De beteekenis van onze verkortingsreflex schijnt mij duidelijk: de reflex is klaarblijkelijk een hulpmiddel dat de spier spoediger in de noodige mate van spanning brengt, dan door den tonusreflex alleen kan geschieden. Het middel helpt dus om een lichaamsdeel snel in een nieuwe houding te fixeeren en werkt daarbij preventief tegen een algeheele willekeurige overgave aan invloeden van buiten.

Hierboven werd reeds aangegeven, dat in enkele curven duidelijk zichtbaar was, dat op de eerste contractie van den tibialis anticus soms nog een tweede contractie volgde (fig. 3). Dit verschijnsel kan

Fig. 3.

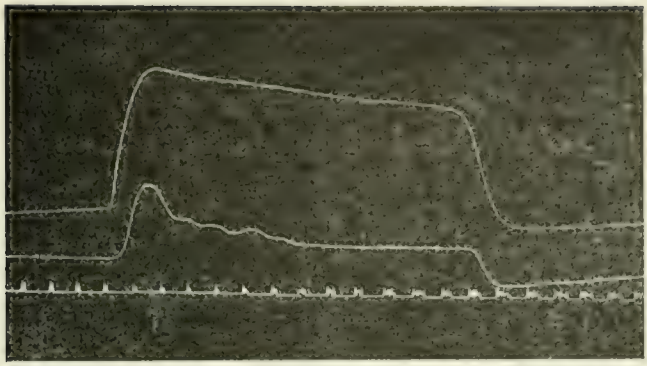


Verkortingsreflex aan het niet-verlamde been van een lijder met hemiplegie.
Boven: voetbeweging.
Midden: verdikking van tibialis anticus.
Onder: tijdcurve met 0,1 secondeteekens.

aan verschillende invloeden toegeschreven worden. Zoolang wij met gezonde individuen te doen hebben bestaan daarbij twee mogelijkheden. Vooreerst kan de 2e contractie willekeurig zijn, d.w.z. veroorzaakt door een geintendeerde impuls.

Bij mijn onderzoek heb ik getracht alle willekeurige bewegingen zooveel mogelijk buiten te sluiten door de onderzochte personen telkens opnieuw aan te manen, hun ledematen zoo slap mogelijk te houden. Ik vermoed dan ook dat in de meeste gevallen aan dit verzoek werkelijk voldaan is. Onder een 80-tal curven vind ik er dan ook slechts één, waaruit men den indruk zou kunnen krijgen dat de reflexcontractie door een willekeurige contractie gevolgd is, daar deze door haar langen duur opvalt (fig. 4).

Fig. 4.



Verkortingsreflex aan het niet verlamde been van een lijder met hemiplegie.
Boven: beweging van voet.
Midden: verdikking van tibialis anticus.
Onder: tijdcurve met 0,1 secondeteekens.

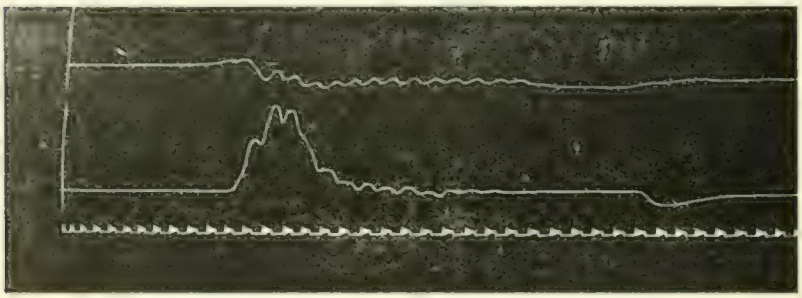
Het gold hier de tibialiscontractie, die verkregen werd aan het „gezonde" been van een patient wiens andere been deel nam aan een halfzijdige verlamming. Beschouwen wij deze contractie echter nauwkeuriger, dan zien wij duidelijk dat een andere verklaring waarschijnlijker is: de contractie vertoont namelijk in haar eerste deel vooral, streng rhythmische verheffingen, zoodat wij klaarblijkelijk met een clonisch verschijnsel in den tibialis anticus te doen hebben. Ik meen dus dat hier zeker niet van een willekeurige contractie sprake kan zijn.

Wij moeten dus door de verklaring van de tweede contractie die evenzeer van korten duur is, doch meestal toch iets langer duurt dan de eerste contractie, denken aan de mogelijkheid dat wij met het eerste lid van een uiterst snel uitstervenden clonus te doen hebben of wel aan de mogelijkheid, dat deze tweede contractie de uiting is van een tweeden reflex met hooger gezeteld reflexcentrum. Ik ben geneigd dit laatste waarschijnlijker te achten, daar de tweede contractie soms ook te zien is bij personen die beslist geen lijden van het centrale zenuwstelsel hebben, en waar nimmer eenige aanduiding van eenig clonisch verschijnsel kan worden waargenomen.

Dat wij intusschen wèl dienen te spreken over de mogelijkheid van een clonus volgt reeds uit de hierboven genoemde waarneming (fig. 4) aan de niet verlamde zijde van een hemiplegie-lijder. Doch bovendien bezit ik een reeks van curven waar de initiale tibialis-

contractie begeleid werd door een langen persisteerenden clonus in het tibialisgebied (fig. 5). Over dit feit en andere van denzelfden aard, die buiten het kader van deze mededeeling vallen, hoop ik later uitvoerig te berichten

Fig. 5.



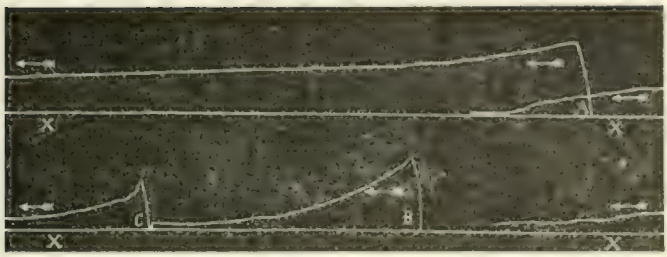
Verkortingsreflex bij beginnende ruggemergsziekte door arteriosclerotische veranderingen.
Clonische contractiën in tibialis anticus (middelste lijn) en in den triceps surae (bovenste lijn).
Tijdteekens van 0,1 seconde (onderste lijn).

Tot dusverre heb ik over de verkortingsreflex gesproken als of er geen literatuur bestond. In zekeren zin heb ik daartoe het recht, omdat in de literatuur geen enkele mededeeling door mij aangetroffen is waarin het door mij beschreven verschijnsel is vermeld.

Wèl komen in de literatuur mededeelingen voor over een verschijnsel dat zeer waarschijnlijk aan het door mij behandelde nauw verwant is. Ik bedoel de door WESTPAHL in 1880 beschreven paradoxe contractie. Ook hier vinden wij een tibialis contractie bij dorsaalflexie van de voet, doch deze contractie is een langdurige die tot 27 minuten (WESTPAHL) ja zelfs tot 45 minuten (ERLENMEYER) kan blijven bestaan. Ook CHARCOT heeft deze paradoxe contractie onderzocht en haar grafisch geregistreerd. Hij wekte haar op door massage der kuitspieren. Uit zijne afbeelding (fig. 6) ziet men onmiddellijk in verband met het onderschrift — dat de contractie van langen duur is.

De verwantschap tusschen WESTPAHL's paradoxe contractie en de door mij beschreven verkortingsreflex bestaat daarin dat de paradoxe contractie klaarblijkelijk de pathologische vorm van den verkortingsreflex is. De curven, die ik als physiologisch heb gegeven zijn afkomstig van een man lijdende aan aangezichtsneuralgie ten gevolge van een uitgebreide periostitis alveolaris. Deze laatste aandoening is nu

Fig. 6



Same patient (April 12 th). Tracing of contraction of the tibialis anticus obtained by massage of the muscles of the calf. — A, B, C, beginnings of three consecutive experiments. (In this and the last figure—much reduced in size—the length of XX represents one whole turn of the cylinder, viz. thirty minutes.)

geheel genezen onder passende behandeling. De verkortingsreflex is echter nog steeds gemakkelijk te demonstreeren.

De curven die ik aan de „gezonde"-zijde van hemiplegische patienten heb verkregen zijn vermoedelijk reeds niet meer als physiologisch te beschouwen. Er bestaan goede gronden voor het vermoeden dat bij de hemiplegie aan de gezonde zijde de voorwaarden gevonden worden waardoor de verkortingreflex met een zekere gemakkelijkheid tot stand komt.

Behalve de paradoxe contractie van WESTFAHL kunnen wij nog tot de pathologische vormen van den verkortingsreflex brengen enkele vormen van hysterische contracturen, en eindelijk de bekende crampi — de pijnlijke spierkrampen welke in kuit en kleine voetspieren optreden.

In het bovenstaande heb ik mij echter meenen te moeten beperken tot den verkortingsreflex bij gezonde individuen.

Sterrenkunde. — De Heer DE SITTER biedt eene mededeeling aan over: *„Absorptie van gravitatie en de lengte van de maan"*. (Vervolg).

De in de eerste mededeeling bereikte resultaten worden in alle opzichten bevestigd door de uitkomsten van de tweede berekening, waarvan daar reeds gewag gemaakt werd, berustend op eene andere hypothese omtrent de dichtheidsverdeeling in het binnenste der aarde. Ik koos daarvoor een kern van de dichtheid $d'_2 = 20$ met een straal

$R_1 = 0.55\ R$, omgeven door een schaal van de dichtheid $\delta'_1 = 2.8$ [1]). Geheel analoog aan de vroeger gebruikte notaties stel ik dus nu, voor $T'_0 < 93.5$

$$J_0' = 84.7 \left(\frac{T_0}{112}\right)^2,$$

en voor $T'_0 > 93.5$

$$J_0' = 84.7 \left\{7.1 \left(\frac{T_0}{112}\right)^2 - 4.27\right\}.$$

De factor 100 is vervangen door $84.7 = 100\delta_1'/\delta_1$ om dezelfde waarde voor q te krijgen als in de vroegere rekening. Het effect van de invoering der nieuwe dichtheidsverdeeling in plaats van de oude is dat voor de langste eclipsen de absorptie wordt versterkt, voor de kortere verzwakt. De verhouding J_0'/J_0 varieert tusschen 0.51 en 1.25. Zij is het kleinst voor die eclipsen waarvoor bij de hypothese van WIECHERT de kern deelnam aan de absorptie, terwijl bij de nieuwe hypothese de gravitatiestraal geheel in de schil verloopt. De berekening werd nu zoo uitgevoerd, dat deze verhouding J_0'/J_0 werd getabuleerd met het argument T'_0. Men heeft dan

$$\delta n' = \frac{J_0'}{J_0}\,\delta n.$$

Met deze $\delta n'$ werd dan verder evenzoo gerekend als vroeger met δn. Niettegenstaande het groote verschil in het verloop der functies J_0' en J_0 zijn de resultaten der beide berekeningen in hoofdzaak dezelfde.

Het niet-periodieke deel der lengte-storing volgens de nieuwe berekening wordt gegeven in Tabel IV, die geheel analoog is aan Tabel I (1e mededeeling blz. 746). Men vindt thans $\Delta_0 r' = -230$, $\Delta_0 \lambda' = +2939$. Verwaarloost men den term $-\frac{1}{2}\,p^2\,\Delta_0 r'$, en maakt men weer door keuze der integratieconstanten de lengte-storingen nul voor 1721 en 1865, dan komen er de waarden λ'_1, die in de tabel vermeld zijn. Voegt men den term met $\Delta_0 r'$ toe, dan vindt vindt men de waarden λ'_2 [2]). Het algemeene verloop vertoont veel

[1]) Deze hypothese is ontleend aan nieuwe onderzoekingen van den Heer GUTENBERG, mij door den Heer PÖTTLINGER medegedeeld. De Heer GUTENBERG vindt, dat de ware dichtheidsverdeeling moet liggen tusschen de grenzen $\delta'_2 = 20$, $\delta'_1 = 2.8$ en $\delta_2' = 8$, $\delta'_1 = 4.4$. Ik koos opzettelijk de uiterste waarde, die het meest afwijkt van de verdeeling volgens WIECHERT.

[2]) In de tabel I (eerste mededeeling blz. 746) is een rekenfout ingeslopen, die de waarden van λ_1 en λ_2 heeft vervalscht. De betreffende kolommen van Tabel I moeten worden vervangen door de volgende:

TABEL IV.

Jaar	Saros	$\Delta n'$	$\Delta\lambda'$	$\Delta_1 \nu'$	$\Delta_1 \lambda'$	λ_1'	λ_2'
1703.0						+ 747	− 288
	I	−15.2	+1727	−334	−1212		
1721.0						0	0
	II	−10.4	+2318	−156	− 621		
1739.1						− 490	+ 315
	III	−21.0	+2346	−550	− 593		
1757.1						−1180	+ 272
	IV	+ 2.8	+3300	+334	+ 361		
1775.1						−1322	+ 403
	V	−12.3	+3141	−227	+ 202		
1793.1						−1361	+ 476
	VI	− 9.3	+3380	−115	+ 441		
1811.2						−1388	+ 337
	VII	− 1.0	+3466	+193	+ 527		
1829.2						−1444	− 64
	VIII	+14.0	+3896	+751	+ 957		
1847.2						− 877	− 72
	IX	− 1.9	+3452	+160	+ 513		
1865.3						− 3	− 3
	X	− 9.7	+3120	−130	+ 181		
1883.3						+ 699	− 336
	XI	−19.6	+2494	−498	− 445		
1901.3						+ 645	−1655
	XII	+ 9.2	+2630	+572	− 309		
1919.4						+ 229	−3566

gelijkenis met dat van de eerste berekening. De overeenstemming met de „great fluctuation" is echter hier niet aanwezig.

Bij het periodieke deel is de overeenstemming tusschen de beide berekeningen nog volmaakter.

Wat betreft de betrouwbaarheid moet opgemerkt worden, dat de functie J_0' sterker varieert met T_0 dan J_0, en dus de fout die ontstaan kan door de afronding van T_0 op geheele minuten in de tweede berekening veel grooter is dan in de eerste.

Jaar	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{160}$	Jaar	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{160}$	Jaar	λ_1	λ_2	$\frac{\lambda_2}{160}$
1703	+1091	− 628	− 3.9	1793	−972	+2084	+13.0	1883	− 658	−1063	− 6.6
21	0	0	0	1811	−940	+1925	+12.0	1901	+1086	−2731	− 17.1
39	− 647	+ 690	+ 4.3	29	−862	+1430	+ 8.9	19	+1237	−5066	−31.7
57	− 878	+1414	+ 8.8	47	−542	+ 795	+ 5.0				
75	− 911	+1954	+12.2	65	− 3	− 5	0				

Om deze verbeterde λ_2 te doen overeenstemmen met NEWCOMB's empirischen term van lange periode moet men 160 van onze eenheden gelijkstellen aan 1″. Men heeft dan $\chi = 5.10^{-6}$, $\lambda = 25.10^{-16}$. De met de gevonden waarde van $\Delta_0 \nu$ overeenkomende seculair-variatie wordt dan — 37.″ De gemaakte gevolgtrekkingen blijven overigens geheel onveranderd.

Hieruit laat het zich verklaren dat de waarden van $\Delta_1 r'$ in de tweede rekening zooveel grooter zijn dan de overeenkomstige waarden van $\Delta_1 r$ in de eerste berekening. Ook de waarden van $\Delta_1 \lambda'$ zijn grooter dan die van $\Delta_1 \lambda$. Wij komen dus tot dezelfde gevolgtrekking als vroeger: dat de realiteit dezer uitkomsten niet gewaarborgd is, en het eenige wat met zekerheid te zeggen is, is dat het niet-periodiek gedeelte een geleidelijk verloop moet hebben, en dat er geen andere perioden kunnen zijn dan die van den Saros, 18.03 jaren.

De volgende tabellen bevatten de voornaamste der bij de berekening gebruikte grootheden. In Tabel V zijn voor elke eclips gegeven de waarden van T_0, l_1 en l_1' benevens de daaruit volgens de formule (10) berekende waarden van δn en $\delta n'$. De eerste kolom van de tabel geeft den tijd t geteld in synodische maanden van af het begin van den Saros. De tijd $t = 223$ is natuurlijk identiek met $t = 0$ van den volgenden Saros. De rangschikking der eclipsen in groepen van zes komt in de tabellen duidelijk uit. De groepen beginnen bij

$$t = 0, \quad 41, \quad 88, \quad 129 \text{ en } 176$$

en eindigen bij

$$t = 30, \quad 77, \quad 118, \quad 165 \text{ en } 212$$

Tabel VI bevat het zuiver periodieke deel λ_s en λ'_s der lengtestoring volgens de beide berekeningen. De groote overeenstemming der verschillende Saros-perioden valt dadelijk op. Nog duidelijker dan in de lengtestoring komt de periodiciteit uit in de middelbare beweging, die niet in de tabel is gegeven doch zeer eenvoudig daaruit kan worden afgeleid, als het verschil van twee opvolgende waarden van λ_s (of λ'_s). Het blijkt uit de tabel dat de amplitude in de eerste perioden over het algemeen meer constant is dan in de laatste, die in de eerste mededeeling als voorbeeld werden gekozen, daar zij voor de vergelijking met de waarnemingen het meest van belang zijn. Het verschil tusschen de uiterste waarden van λ_s varieert in de perioden I tot VIII tusschen ongeveer 700 en 830, om daarna geleidelijk toe te nemen tot ongeveer 1200 in den Saros XII. Voor λ'_s varieert dit verschil tusschen ongeveer 950 en 1100. Door de merkwaardige overeenkomst tusschen de uitkomsten der beide berekeningen wordt het waarschijnlijk dat ten minste het algemeen karakter der door eene absorptie der gravitatie teweeg gebrachte lengtestoring voor elke aannemelijke dichtheidsverdeeling hetzelfde zal blijven. De in de eerste mededeeling gemaakte gevolgtrekkingen zijn dus niet gebonden aan de speciale daar ingevoerde hypothese, maar zijn van algemeene strekking.

TABEL V.

t	Saros I						Saros II					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$
		m	°					m	°	°		
0	1703.0	83	223.2	4	+ 58.2	+ 34.9	1721.0	83	220.4	14	+ 55.5	+ 33.3
6	03.5	108	18.1	178	— 49.2	55.1	21.5	105	15.2	189	— 37.0	— 37.7
12	04.0	112	173.0	353	— 26.8	— 33.5	22.0	112	170.1	4	— 36.1	45.1
18	04.5	102	327.9	167	+ 71.0	+ 64.6	22.5	105	325.0	178	+ 84.0	+ 85.7
24	04.9	78	122.8	342	— 56.3	37.2	23.0	79	119.9	353	— 60.6	— 39.4
30												
41	1706.3	74	201.6	117	+ 20.4	15.5	1724.4	65	198.8	128	+ 12.3	+ 10.5
47	06.8	84	356.6	292	+ 7.2	+ 4.2	24.8	82	353.7	302	+ 10.0	+ 6.1
53	07.3	112	151.5	106	— 90.6	—113.2	25.3	111	148.6	117	— 97.1	—118.5
59	07.8	112	306.4	281	+153.0	+191.2	25.8	112	303.5	292	+159.5	+199.3
65	08.3	76	101.3	95	55.2	— 38.6	26.3	82	98.4	106	— 73.9	— 45.1
71	08.7	72	256.2	270	+ 43.0	+ 34.8	26.8	76	253.4	281	+ 54.5	+ 38.1
77												
88	1710.1	93	335.1	45	+ 43.4	+ 22.1	1728.2	92	332.2	56	+ 46.2	+ 24.0
94	10.6	91	130.0	220	— 84.3	— 44.7	28.6	85	127.1	230	— 70.7	— 41.0
100	11.1	111	284.9	34	+182.6	+222.8	29.1	111	282.0	45	+186.5	+227.5
106	11.6	110	79.8	209	172.5	—205.3	29.6	111	76.9	220	—174.1	—212.4
112	12.1	58	234.7	23	+ 23.8	+ 20.2	30.1	59	231.9	34	+ 24.0	+ 20.4
118	12.5	49	29.6	198	8.8	— 7.5	30.6	63	26.8	209	— 12.6	— 10.7
124												
129	1713.4	63	313.6	158	+ 20.9	+ 17.8	1731.5	48	310.7	169	+ 13.2	+ 11.2
135	13.9	71	108.5	333	— 41.3	— 34.3	32.0	70	105.6	344	— 40.6	— 34.1
141	14.4	111	263.4	148	+182.9	+223.1	32.4	110	259.5	158	+177.7	+211.5
147	14.9	112	58.3	322	159.6	—199.5	32.9	112	55.4	333	—154.7	—193.4
153	15.4	82	213.2	137	+ 44.0	+ 26.8	33.4	90	210.3	148	+ 55.2	+ 29.8
159	15.9	90	8.1	311	— 11.1	6.0	33.9	90	5.2	322	— 6.8	— 3.7
165												
176	1717.2	83	87.0	86	— 78.0	— 46.8	1735.3	78	84.0	97	— 61.2	— 40.4
182	17.7	83	241.9	261	+ 69.4	+ 41.6	35.8	77	239.0	272	+ 51.5	+ 34.5
188	18.2	112	36.8	76	—114.8	143.5	36.2	112	33.9	86	—106.7	—133.4
194	18.7	112	191.7	250	+ 34.9	+ 43.6	36.7	112	188.8	261	+ 24.6	+ 30.8
200	19.2	76	346.5	65	+ 10.5	+ 7.4	37.2	79	343.7	76	+ 15.1	+ 9.8
206	19.7	67	141.4	239	— 24.2	20.6	37.7	76	138.6	250	— 40.0	— 28.0
212												

TABEL V (*Vervolg*).

t	Saros III						Saros IV					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	δn	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$
		m	°	°				m	°	°		
0	1739.1	82	217.5	25	+ 50.7	+ 30.9	1757.1	80	214.6	35	+ 43.2	+ 27.6
6	39.6	103	12.4	200	— 27.8	— 26.4	57.6	98	9.5	211	17.2	— 12.7
12	40.0	112	167.3	14	— 45.1	— 56.4	58.1	112	164.4	25	— 54.1	— 67.6
18	40.5	107	322.2	189	+ 95.8	+104.4	58.6	110	319.3	200	111.0	132.1
24	41.0	80	117.1	4	— 64.6	— 47.7	59.0	80	114.3	14	— 65.7	— 42.0
30												
41	1742.4	52	196.0	139	+ 6.8	+ 5.8	1760.4	31	193.2	148	+ 2.0	+ 1.7
47	42.9	79	350.9	313	+ 11.5	+ 7.5	60.9	77	348.1	323	12.9	8.6
53	43.4	110	145.8	128	—102.9	—122.5	61.4	110	143.0	139	110.7	—131.7
59	43.8	112	300.7	302	+165.3	+206.6	61.9	112	297.9	313	+170.5	+213.1
65	44.3	88	95.6	117	— 93.2	— 51.3	62.4	94	92.8	128	—114.5	— 60.7
71	44.8	80	250.5	292	+ 65.7	+ 42.0	62.8	82	247.7	302	71.8	+ 43.8
77												
88	1746.2	91	329.4	67	+ 48.5	+ 25.7	1764.2	88	326.5	76	+ 47.0	+ 25.8
94	46.7	76	124.3	241	— 48.4	— 33.9	64.7	70	121.5	251	— 35.7	— 30.0
100	47.2	111	279.2	56	+186.3	+227.3	65.2	112	276.4	66	+191.4	+239.2
106	47.6	112	74.1	230	—175.3	—219.1	65.7	112	71.3	240	—172.5	—215.6
112	48.1	61	228.9	45	+ 24.8	+ 21.1	66.1	64	226.2	56	+ 26.2	+ 22.3
118	48.6	73	23.8	220	— 15.9	— 12.6	66.6	80	21.1	230	— 20.5	— 13.1
124												
129	1749.5	26	307.9	180	+ 4.7	+ 4.0						
135	50.0	71	102.8	355	— 42.1	— 34.9	1768.0	70	100.0	5	41.3	— 34.7
141	50.5	108	257.6	169	+168.9	+189.2	68.5	105	254.9	179	+153.9	+157.0
147	51.0	112	52.5	344	—149.7	—187.1	69.0	112	49.8	354	—144.7	—180.9
153	51.4	96	207.4	158	+ 61.3	+ 38.6	69.5	101	204.7	168	+ 63.8	+ 55.5
159	51.9	91	2.3	333	— 2.3	— 1.2	70.0	91	359.6	343	+ 1.8	+ 1.0
165												
176	1753.3	73	81.2	108	— 44.6	— 35.2	1771.3	67	78.5	118	— 34.4	— 29.2
182	53.8	72	236.1	283	+ 37.3	+ 30.2	71.8	67	233.4	293	+ 29.8	+ 25.3
188	54.3	112	31.0	97	— 98.2	—122.8	72.3	112	28.3	107	— 90.1	—112.6
194	54.8	112	185.9	272	+ 14.4	+ 18.0	72.8	111	183.2	282	4.6	+ 5.6
200	55.2	84	340.8	87	+ 22.5	+ 13.3	73.3	88	338.1	96	+ 29.8	+ 16.4
206	55.7	82	135.8	261	— 56.6	— 34.5	73.7	88	133.0	271	75.2	41.4
212												

TABEL V (*Vervolg*).

t	Saros V						Saros VI					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$
		m	°	°				m	°	°		
0	1775.1	79	211.9	46	+ 38.7	+ 25.2	1793.1	75	208.9	57	+ 28.6	+ 20.9
6	75.6	93	6.8	220	— 9.6	4.9	93.6	89	3.9	231	— 3.3	— 1.8
12	76.1	112	161.7	35	— 62.4	— 78.0	94.1	112	158.8	46	— 71.3	— 89.1
18	76.6	110	316.6	210	+118.3	+140.8	94.6	112	313.7	220	+131.2	+164.0
24	77.1	82	111.4	24	— 73.6	44.9	95.1	83	108.6	35	— 77.3	— 46.4
30	77.6	39	266.3	199	+ 11.6	+ 9.9	95.6	58	263.5	210	+ 26.1	+ 22.2
41												
47	1778.9	77	345.3	334	+ 15.3	10.3	1797.0	76	342.4	345	+ 16.8	+ 11.8
53	79.4	107	140.1	149	—109.8	—119.7	97.4	104	137.3	159	—107.7	105.5
59	79.9	112	295.0	323	+175.5	+219.4	97.9	111	292.2	334	+176.1	+214.8
65	80.4	98	89.9	138	—129.4	95.8	98.4	102	87.1	148	—144.8	—131.8
71	80.9	84	244.8	312	+ 77.4	+ 45.7	98.9	85	242.0	323	+ 78.9	+ 45.8
77												
88	1782.2	85	323.7	87	+ 45.0	26.1	1800.3	80	320.9	98	+ 38.4	+ 24.6
94	82.7	62	118.6	262	— 28.5	— 24.2	00.8	54	115.8	273	— 22.7	— 19.3
100	83.2	112	273.5	76	+191.9	+239.9	01.2	112	270.7	87	+192.2	+240.2
106	83.7	112	68.4	251	—169.3	—211.6	01.7	111	65.6	262	—162.6	—198.4
112	84.2	70	223.3	66	+ 30.2	+ 25.4	02.2	73	220.5	76	+ 33.1	+ 26.1
118	84.7	86	18.3	240	— 22.6	— 12.9	02.7	91	15.4	251	— 22.5	— 11.9
129												
135	1786.0	70	97.1	15	— 41.4	— 34.8	1804.1	69	94.3	26	— 40.3	— 34.3
141	86.5	101	252.0	190	+136.7	+118.9	04.6	96	249.2	201	+116.6	+ 73.3
147	87.0	112	46.9	5	—138.7	—173.4	05.0	112	44.1	14	—132.6	—165.8
153	87.5	105	201.8	179	+ 62.0	+ 63.2	05.5	108	199.0	190	+ 58.2	+ 65.2
159	88.0	91	356.8	354	+ 6.1	3.2	06.0	91	353.8	4	+ 10.7	+ 5.7
165												
176	1789.4	58	75.6	129	— 25.4	— 21.6	1807.4	44	72.8	139	— 14.7	— 12.5
182	89.8	62	230.5	303	+ 24.9	+ 21.2	07.9	58	227.7	313	+ 20.9	+ 17.8
188	90.3	111	25.4	118	— 79.5	— 97.0	08.4	110	22.5	128	— 69.0	— 82.1
194	90.8	110	180.3	293	— 5.2	6.2	08.8	110	177.4	303	— 14.6	— 17.4
200	91.3	91	335.2	107	+ 37.8	+ 20.0	09.3	95	332.3	118	+ 48.3	+ 28.0
206	91.8	91	130.1	282	— 87.8	— 46.5	09.8	94	127.2	292	—100.7	— 53.4
212												

TABEL V (*Vervolg*).

t	Saros VII						Saros VIII					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	δn
		m	°	°				m	°	°		
0	1811.2	72	206.1	67	+ 22.2	+ 18.0	1829.2	67	203.3	77	+ 16.5	+ 14.0
6	11.7	83	1.0	241	+ 1.1	+ 0.7	29.7	77	358.2	252	+ 3.7	- 2.5
12	12.2	112	155.9	56	— 80.2	—100.3	30.2	111	153.1	67	— 86.1	-105.0
18	12.6	112	310.8	230	+138.6	+173.2	30.7	112	308.0	241	+145.7	+182.2
24	13.1	86	105.7	45	— 87.9	— 50.1	31.2	87	102.9	56	- 92.3	- 51.7
36	13.6	67	260.7	220	+ 34.8	+ 29.6	31.6	75	257.8	230	+ 50.1	36.6
41												
47	1815.0	76	339.5	355	+ 19.1	+ 13.4	1833.0	75	336.7	5	+ 19.8	14.5
53	15.5	100	134.4	169	—101.6	— 84.3	33.5	94	131.6	180	— 88.6	— 47.0
59	16.0	111	289.3	344	+180.1	+219.7	34.0	111	286.5	355	+183.3	223.6
65	16.4	106	84.2	158	—158.7	—168.2	34.5	109	81.4	169	—170.0	—195.5
71	16.9	87	239.2	333	+ 83.7	+ 46.9	35.0	87	236.2	344	+ 81.7	45.8
77							35.4	35	31.1	158	— 4.8	— 4.1
83												
88	1818.3	74	318.0	108	+ 29.5	+ 22.4	1836.3	67	315.2	119	+ 22.8	19.4
94	18.8	44	112.9	283	- 15.4	- 13.1	36.8	39	110.1	293	- 11.9	— 10.1
100	19.3	112	267.8	97	+191.7	+239.6	37.3	111	264.9	108	+186.9	228.0
106	19.8	110	62.7	272	—155.4	—184.9	37.8	110	59.8	283	—151.3	—180.0
112	20.2	78	217.6	86	+ 41.8	+ 27.6	38.3	83	214.7	97	+ 49.1	+ 29.5
118	20.7	94	12.5	261	— 19.4	— 10.3	38.8	97	9.6	272	— 15.5	— 10.7
129												
135	1822.1	68	91.3	36	— 39.1	— 33.2	1840.1	67	88.5	47	— 36.9	— 31.4
141	22.6	90	246.3	211	+ 93.1	+ 50.4	40.6	83	243.4	221	+ 69.2	+ 41.5
147	23.1	112	41.2	25	—126.0	—157.5	41.1	112	38.3	36	—119.0	—148.8
153	23.6	110	196.1	200	+ 50.6	+ 60.2	41.6	111	193.2	211	+ 41.2	+ 50.3
159	24.0	92	351.0	14	+ 15.6	+ 8.1	42.1	92	348.1	25	+ 20.2	+ 10.5
165	24.5	45	145.9	189	— 9.2	— 7.8	42.6	61	143.1	200	— 18.7	— 15.9
171												
176	1825.4	18	69.8	149	— 1.9	— 1.6						
182	25.9	54	224.8	324	+ 17.9	+ 15.2	1843.9	51	221.9	335	+ 14.9	+ 12.7
188	26.4	110	19.7	139	— 60.2	— 71.6	44.4	107	16.8	149	— 44.5	— 48.5
194	26.9	110	174.6	313	— 23.7	— 28.2	44.9	109	171.7	324	— 32.3	— 37.1
200	27.4	99	329.5	128	+ 60.4	+ 47.7	45.4	103	326.6	139	+ 74.3	+ 70.6
206	27.8	95	124.4	302	—107.9	— 62.6	45.9	97	121.6	313	—118.6	— 81.9
212												

TABEL V (*Vervolg*).

t	Saros IX						Saros X					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	δn
		m	°	°				m	°	°		
0	1847.2	60	200.5	88	+ 11.7	+ 9.9	1865.3	51	197.7	99	+ 7.6	6.5
6	47.7	72	355.4	263	+ 4.8	+ 3.9	65.8	65	352.6	274	+ 5.3	+ 4.5
12	48.2	110	150.3	77	— 92.1	—119.6	66.2	110	147.4	88	— 99.8	—118.8
18	48.7	112	305.2	252	+152.4	+190.5	66.7	110	302.3	263	+152.3	+181.2
24	49.2	90	100.1	67	—103.5	— 55.9	67.2	92	97.2	77	—110.5	— 57.2
30	49.7	82	255.0	241	+ 71.9	+ 43.9	67.7	88	252.1	252	+ 90.4	+ 49.7
41												
47	1851.0	74	333.8	16	+ 20.6	+ 15.7	1869.1	74	331.0	26	+ 22.4	+ 17.0
53	51.5	89	128.8	191	— 78.3	— 42.3	69.6	80	125.9	201	— 56.1	— 35.9
59	52.0	111	283.7	5	+186.0	+226.9	70.0	111	280.8	16	+188.1	+229.5
65	52.5	110	78.6	180	—171.2	—203.7	70.5	111	75.7	191	—172.2	—210.1
71	53.0	87	233.5	355	+ 79.6	+ 44.6	71.0	88	230.6	5	+ 79.6	+ 43.8
77	53.5	53	28.4	169	— 9.9	— 8.4	71.5	65	25.6	180	— 13.2	— 11.2
83												
88	1854.4	58	312.3	130	+ 18.1	+ 15.4	1872.4	42	309.5	140	+ 9.8	8.3
94	54.8	30	107.3	304	— 7.0	— 6.0	72.9	21	104.4	314	— 4.0	3.4
100	55.3	110	262.2	119	+181.7	216.2	73.4	109	259.3	129	+176.3	+202.7
106	55.8	110	57.1	293	— 147.4	—175.4	73.8	109	54.2	303	—139.6	—160.5
112	56.3	89	212.0	108	+ 58.0	+ 31.3	74.3	93	209.1	119	+ 61.1	31.2
118	56.8	99	6.9	283	— 10.6	— 8.4	74.8	102	4.1	293	— 5.2	— 4.7
129												
135	1858.2	65	85.8	58	— 34.5	— 29.3	1876.2	62	82.9	68	— 31.0	— 26.4
141	58.6	75	240.7	232	+ 45.2	+ 33.0	76.7	64	237.8	242	+ 28.0	+ 23.8
147	59.1	111	35.6	47	—109.7	—133.8	77.2	111	32.7	57	—102.2	124.7
153	59.6	112	190.5	221	+ 31.9	+ 39.9	77.6	111	187.6	231	+ 20.8	25.4
159	60.1	92	345.4	36	+ 24.4	+ 12.7	78.1	94	342.5	46	+ 30.8	+ 16.3
165	60.6	74	140.3	211	— 32.7	— 24.9	78.6	83	137.4	220	— 55.5	— 33.3
176												
182	1862.0	48	219.2	346	+ 12.9	+ 11.0	1880.0	45	216.2	356	+ 10.4	8.8
188	62.4	104	14.1	160	— 36.5	— 35.8	80.5	102	11.2	170	— 27.0	24.6
194	62.9	109	169.0	335	— 40.6	— 46.7	81.0	108	166.1	345	— 48.3	— 54.1
200	63.4	105	323.9	149	+ 84.5	+ 86.2	81.4	108	321.0	159	+ 99.0	110.9
206	63.9	98	118.7	324	—125.4	— 92.8	81.9	99	115.9	334	—132.1	—104.4
212												

TABEL V (*Vervolg*).

t	Saros XI						Saros XII					
	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$	Jaar	T_0	l_1	l'_1	δn	$\delta n'$
		m	°	°				m	°	°		
0	1883.3	35	194.7	109	+ 2.9	+ 2.5						
6	83.8	58	349.7	284	5.4	+ 4.6	1901.8	54	346.8	294	+ 5.9	5.0
12	84.3	109	144.6	98	—104.5	—120.2	02.3	107	141.7	109	—106.2	—115.8
18	84.8	110	299.5	273	+157.9	+187.9	02.8	110	296.6	284	+163.6	194.5
24	85.2	96	94.4	87	—126.2	— 79.5	03.3	99	91.5	98	—136.4	—107.8
30	85.7	92	249.3	262	+103.5	+ 53.8	03.8	95	246.5	273	+112.7	+ 65.3
41												
47	1887.1	72	328.2	37	+ 21.7	+ 17.6	1905.1	71	325.4	48	+ 21.6	17.9
53	87.6	71	123.1	212	35.2	29.2	05.6	59	120.3	222	— 24.8	21.1
59	88.1	111	278.0	26	+189.8	+231.5	06.1	111	275.2	37	+191.0	233.0
65	88.6	112	72.9	201	—172.8	—216.0	06.6	112	70.1	212	—169.3	—211.6
71	89.0	88	227.8	15	76.9	+ 42.3	07.1	88	225.0	26	+ 73.8	40.6
77	89.5	75	22.7	190	— 17.8	— 13.0	07.6	84	19.9	201	— 24.1	— 14.2
83												
88	1890.4	11	306.7	150	+ 0.8	+ 0.7						
94	90.9	11	101.6	325	— 1.0	— 0.8						
100	91.4	107	256.5	139	+165.4	+180.3	1909.4	104	253.7	150	+150.7	147.7
106	91.9	109	51.4	314	—135.1	—155.3	09.9	108	48.6	325	—127.2	—142.5
112	92.4	98	206.3	129	+ 64.7	+ 47.9	10.4	103	203.5	139	+ 67.0	63.6
118	92.8	102	1.1	303	+ 1.9	+ 1.7	10.9	103	358.4	314	+ 8.1	7.7
129												
135	1894.2	57	80.1	78	— 25.7	— 21.8	1912.3	50	77.2	89	— 19.4	16.5
141	94.7	54	235.0	253	19.8	+ 16.8	12.7	40	232.2	264	+ 10.4	8.8
147	95.2	111	29.8	68	— 94.3	—115.0	13.2	110	27.1	78	— 84.9	—101.0
153	95.7	110	184.7	242	+ 10.1	+ 12.0	13.7	109	182.0	253	+ 0.4	0.5
159	96.2	95	339.6	57	— 36.8	+ 21.3	14.2	97	336.9	67	+ 44.0	+ 30.4
165	96.6	90	134.5	231	— 77.5	— 41.9	14.7	94	131.8	242	— 92.5	— 49.0
176												
182	1898.0	44	213.4	6	+ 9.7	+ 8.2	1916.1	42	210.7	17	+ 7.9	+ 6.7
188	98.5	97	8.3	181	— 16.5	— 11.4	16.5	92	5.6	192	— 8.8	— 4.6
194	99.0	108	163.2	356	— 56.7	— 63.5	17.0	108	160.5	6	— 64.2	— 71.9
200	99.5	110	318.1	170	+111.1	+132.2	17.5	111	315.4	181	+120.5	+147.0
206	1900.0	100	113.0	345	—118.4	—114.9	18.0	100	110.3	355	—140.5	—116.6
212	00.5	15	268.0	159	— 1.9	— 1.6	18.5	45	265.2	170	+ 15.4	+ 13.1
218												

TABEL VI.

t	Saros I			Saros II			Saros III			Saros IV		
	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s
0	1703.0	0	0	1721.0	0	0	1739.1	0	0	1757.1	0	0
6	03.5	+ 9	— 12	21.5	— 3	— 29	39.6	— 11	— 32	57.6	— 16	61
12	04.0	— 31	— 79	22.0	— 43	— 96	40.0	— 50	— 91	58.1	— 49	—135
18	04.5	— 98	—179	22.5	—119	—208	40.5	—134	—206	58.6	—136	277
24	04.9	— 94	—215	23.0	—111	234	41.0	—122	—217	59.0	—112	286
30		—147	—288		—164	—300		—175	—275		—154	—337
41	1706.3	—244	—422	1724.4	—261	—421	1742.4	—272	—381	1760.4	—231	—431
47	06.8	—276	—479	24.8	—302	—476	42.9	—318	—433	60.9	—271	—481
53	07.3	—301	—532	25.3	—333	—525	43.4	—353	—478	61.4	—298	—522
59	07.8	—417	—688	25.8	—460	—693	43.8	—491	—646	61.9	—436	695
65	08.3	—380	—663	26.3	—418	—661	44.3	—463	—607	62.4	—403	—655
71	08.7	—398	677	26.8	—450	—674	44.8	—528	—619	62.8	485	675
77		—373	—656		—438	—649		—528	—589		—495	—652
88	1710.1	—327	—617	1728.2	—416	—603	1746.2	—528	—534	1764.2	—513	—610
94	10.6	—258	—574	28.6	—357	—554	46.7	—479	—479	64.7	—476	—561
100	11.1	—274	—576	29.1	—369	—546	47.2	—479	—457	65.2	—475	—542
106	11.6	—107	—355	29.6	—195	—311	47.6	—292	—208	65.7	—282	284
112	12.1	—113	—339	30.1	—195	—288	48.1	—281	—178	66.1	—262	—241
118	12.5	— 95	—303	30.6	—171	245	48.6	—245	—127	66.6	—216	—176
124		— 86	—274		—159	—212		—225	— 89		—190	124
129	1713.4	— 78	—250	1731.5	—149	—184	1749.5	208	— 57		—178	81
135	13.9	— 48	—203	32.0	—134	—140	50.0	—183	— 15	1768.0	—152	— 29
141	14.4	— 59	—191	32.4	—150	—130	50.5	—200	— 8	68.5	—167	— 12
147	14.9	+103	+ 44	32.9	+ 12	+ 91	51.0	— 48	+189	69.0	— 28	+162
153	15.4	+115	+ 80	33.4	+ 19	+119	51.4	— 46	+199	69.5	— 34	+155
159	15.9	+171	+143	33.9	+ 82	+177	51.9	+ 17	+247	70.0	+ 24	+204
165		+216	+200		+138	+231		+ 78	+294		+ 83	+254
176	1717.2	+299	+304	1735.3	+241	+333	1753.3	+190	+380	1771.3	+193	+346
182	17.7	+266	+314	35.8	+235	+347	53.8	+206	+392	71.8	+218	+367
188	18.2	+303	+365	36.2	+281	+395	54.3	+260	+434	72.3	+273	+413
194	18.7	+225	+273	36.7	+220	+310	54.8	+216	+353	72.8	+237	+346
200	19.2	+182	+225	37.2	+184	+255	55.2	+185	+290	73.3	+206	+285
206	19.7	+149	+184	37.7	+163	+210	55.7	+178	+240	73.7	+205	+240
212		+ 92	+123		+102	+137		+114	+156		+129	+154
223		— 12	+ 11		— 10	+ 3		— 3	+ 5		+ 10	— 4

TABEL VI (*Vervolg*)

t	Saros V			Saros VI			Saros VII			Saros VIII		
	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s
0	1775.1	0	0	1793.1	0	0	1811.2	0	0	1829.2	0	0
6	75.6	− 26	− 59	93.6	− 40	− 70	11.7	− 46	− 75	29.7	− 54	− 91
12	76.1	− 62	−113	94.1	− 84	−142	12.2	− 91	−150	30.2	−104	− 179
18	76.6	−160	− 255	94.6	−139	−303	12.6	−216	− 325	30.7	−241	−372
24	77.1	−140	−256	95.1	−123	−300	13.1	−203	−327	31.2	−232	−383
30	77.6	−194	− 302	95.6	−184	− 343	13.6	−278	−379	31.6	−315	−446
41		− 271	−368		−248	−382		−351	− 419		− 376	−494
47	1778.9	−313	−404	1797.0	−283	−403	1815.0	− 391	−441	1833.0	− 409	−520
53	79.4	−340	−430	97.4	−301	−412	15.5	−421	−450	33.5	− 422	−532
59	79.9	−476	−576	97.9	−427	− 527	16.0	−534	−543	34.0	−524	−591
65	80.4	− 437	−502	98.4	−377	−427	16.4	−476	− 416	34.5	−443	−426
71	80.9	− 527	− 524	98.9	− 472	− 459	16.9	−577	−458	35.0	−532	− 457
77		− 540	−500		−488	−445		−594	−453	35.4	−539	− 442
83		−553	−477		−504	−431		− 611	−448		−551	−431
88	1782.2	−564	− 459	1800.3	−517	−419	1818.3	− 625	−444	1836.3	−561	−422
94	82.7	−532	−409	00.8	−494	− 380	18.8	−613	− 416	36.8	− 550	− 392
100	83.2	−528	−384	01.2	−494	−371	19.3	− 616	−401	37.3	−551	−372
106	83.7	− 333	−119	01.7	−302	− 109	19.8	−427	−147	37.8	−365	−124
112	84.2	−307	− 65	02.2	−272	− 48	20.2	−394	− 78	38.3	−330	− 56
118	84.7	−251	+ 14	02.7	−209	+ 39	20.7	− 319	+ 19	38.8	− 246	+ 42
129		−189	+117		−136	+177		−216	+179		−121	+201
135	1786.0	−155	+173	1804.1	− 96	+252	1822.1	−160	+266	1840.1	− 53	+288
141	86.5	−163	+194	04.6	− 96	+293	22.6	−143	+319	40.6	− 21	+344
147	87.0	− 34	+334	05.0	+ 20	+407	23.1	− 33	+423	41.1	+ 80	+441
153	87.5	− 44	+301	05.5	+ 4	+355	23.6	− 49	+369	41.6	+ 62	+389
159	88.0	+ 8	+331	06.0	+ 46	+369	24.0	− 15	+375	42.1	+ 84	+388
165		+ 66	+364		+ 98	+388	24.5	+ 35	+390	42.6	+127	+397
171		+124	+397		+151	+407		+ 76	+397		+151	+390
176	1789.4	+172	+425	1807.4	+195	+423	1825.4	+110	+403		+169	+384
182	89.8	+195	+437	07.9	+233	+430	25.9	+149	+408	1843.9	+193	+377
188	90.3	+253	+470	08.4	+292	+455	26.4	+206	+428	44.4	+232	+383
194	90.8	+231	+406	08.8	+282	+398	26.9	+203	+377	44.9	+227	+341
200	91.3	+204	+336	09.3	+257	+323	27.4	+176	+298	45.4	+189	+261
206	91.8	+215	+286	09.8	+234	+276	27.8	+209	+266	45.9	+226	+252
212		+138	+189		+157	+176		+133	+172		+144	+161
223		− 3	+ 11		+ 16	− 7		+ 3	0		− 6	− 6

TABEL VI (*Vervolg*).

t	Saros IX			Saros X			Saros XI			Saros XII		
	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ_s	λ'_s	Jaar	λ	λ'
0	1847.2	0	0	1865.3	0	0	1883.3	0	0		0	0
6	47.7	— 66	— 83	65.8	— 78	— 78	83.8	— 81	— 65	1901.8	88	— 71
12	48.2	—127	—162	66.2	—151	—151	84.3	—157	—125	02.3	170	—137
18	48.7	—280	—361	66.7	—324	—343	84.8	—337	—295	02.8	358	319
24	49.2	280	—369	67.2	345	—354	85.2	—360	—287	03.3	383	—306
30	49.7	—384	—433	67.7	—476	—422	85.7	—509	—359	03.8	544	—401
41		—442	470		—551	—455		—592	—392		—632	456
47	1851.0	—474	—490	1869.1	—592	—473	1887.1	—637	—410	1905.1	680	486
53	51.5	—486	—495	69.6	—610	—474	87.6	—661	—410	05.6	707	498
59	52.0	—576	—542	70.0	—684	—511	88.1	—720	—440	06.1	759	531
65	52.5	—480	—362	70.5	—570	—319	88.6	—589	—238	06.6	—620	331
71	53.0	—555	—386	71.0	—629	—337	89.0	—631	—252	07.1	—650	342
77	53.5	—550	—365	71.5	—608	—313	89.5	—596	—224	07.6	606	—313
83		—555	—352		—600	—298		—579	—209		586	—298
88	1854.4	—559	—341	1872.4	—593	—286	1890.4	—565	—197		569	286
94	54.8	—546	—313	72.9	—575	—263	90.9	—547	—181		549	—271
100	55.3	—540	—291	73.4	—561	—243	91.4	—530	—166	1909.4	—529	—256
106	55.8	—352	— 53	73.8	—371	— 20	91.9	—348	+ 29	09.9	—359	— 93
112	56.3	—312	+ 5	74.3	—321	+ 42	92.4	—301	+ 69	10.4	316	— 73
118	56.8	—214	+ 99	74.8	—210	+135	92.8	—189	+157	10.9	206	11
129		— 53	+257		— 16	+298		+ 20	+322		10	180
135	1858.2	+ 35	+343	1876.2	+ 90	+387	1894.2	+134	+412	1912.3	128	272
141	58.6	+ 88	+398	76.7	+165	+449	94.7	+222	+480	12,7	+227	347
147	59.1	+186	+487	77.2	+268	+535	95.2	+330	+565	13.2	336	431
153	59.6	+174	+443	77.6	+269	+496	95.7	+344	+535	13.7	360	414
159	60.1	+194	+438	78.1	+291	+483	96.2	+368	+517	14.2	385	397
165	60.6	+239	+446	78.6	+344	+486	96.6	+429	+520	14.7	454	411
176		+261	+415		+338	+431		+398	+449		412	347
182	1862.0	+273	+398	1880.0	+335	+401	1898.0	+381	+410	1916.1	388	312
188	62.4	+298	+393	80.5	+343	+379	98.5	+374	+379	16.5	372	283
194	62.9	+290	+352	81.0	+323	+333	99.0	+350	+337	17.0	348	250
200	63.4	+238	+264	81.4	+255	+233	99.5	+270	+231	17.5	259	145
206	63.9	+270	+262	81.9	+286	+244	1900.0	+301	+258	18.0	291	197
212		+177	+167		+185	+150	00.5	+193	+170	18.5	182	122
218		+ 84	+ 72		+ 84	+ 56		+ 77	+ 83		85	60
223		+ 6	— 7		0	— 22		— 11	+ 11		7	4

Ten slotte geven wij in Tabel VII de nieuwe reductie der meridiaan-waarnemingen door Prof. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN uitgevoerd. De kolom $M—N_2$ bevat de waargenomen correctie tot de berekende plaats van de maan, verminderd met NEWCOMB's „great fluctuation", en na aanbrenging van de in de eerste mededeeling blz. 751) medegedeelde systematische correcties. Voor de jaren 1905 tot 1912 geeft het bovenste getal het resultaat der rand-waarnemingen, het onderste dat der krater-waarnemingen. De volgende kolom bevat het gemiddelde tusschen deze meridiaan-waarnemingen en de occultaties, d. i. NEWCOMB's minor fluctuations verminderd met 0".18 (om in Prof. BAKHUYZEN's mededeeling van Dec. 1911 vermelde redenen). Voor de jaren 1905.5 tot 1908.5 is dit het gemiddelde der rand-waarnemingen, krater-waarnemingen en occultaties, voor 1909.5 tot 1911.5 het gemiddelde van rand- en krater-waarnemingen. Van dit gemiddelde moeten nu de in de eerste mededeeling blz. 749 vermelde storingstermen worden afgetrokken. De som dezer termen werd door mij berekend met behulp van een graphische rekenwijze, waarvan ik de maximum fout op ongeveer 0".05 schat. Het verbeterde gemiddelde is in de vierde kolom gegeven, waarbij ik echter de tweede decimaal, die toch geene reëele beteekenis heeft, heb weggelaten. De laatste kolom geeft de residus die overblijven na aftrek van de empirische formule van Ross, ook weer zonder den konstanten term 0".18, dus:

$$+ 2''.9 \sin 6^\circ.316\,(t—1844.5) + 0''.8 \sin 15^\circ.65\,(t—1880.0).$$

Deze residus zijn klein, echter over het algemeen iets grooter dan de door Ross zelf en vroeger door BAKHUYZEN gevondene. In de residus Δ-Ross die door Prof. BAKHUYZEN in 1911 gegeven werden (deze Verslagen December 1911) is zeer duidelijk een negenjaarlijksche periode aanwezig, die geheel verdwijnt door het aanbrengen van de storingstermen (14) en (22). De term (43) in bijna geheel gelijk aan de reeds door Ross zelf aangebrachte correctie, en heeft dus weinig of geen invloed op de residus; de termen (20), (15) en (21) echter, vooral de laatste, zijn oorzaak van het grooter worden der residus. Het is waarschijnlijk dat men door de formule van Ross eenigszins te wijzigen, de aansluiting aanzienlijk zou kunnen verbeteren, toch is het duidelijk dat zij met een formule met slechts twee termen nooit volkomen zal worden. Overigens zou de afleiding van eene nieuwe empirische formule moeten worden voorafgegaan door eene verbetering van den langperiodischen term, waarvoor dan natuurlijk eerst de langperiodische storingscorrecties zouden moeten aangebracht worden. Het schijnt mij aanbeveling te verdienen hiermede te wachten tot het verloop der maanslengte in de eerstvolgende jaren

TABEL VII.

	M−N₂	Gem. Obs.−N₂	Gecorr. gem.	Δ Ross.		M−N	Gem. Obs.−N₂	Gecorr. gem.	Δ Ross.
1847.5	+0″08	+0″89	+1″3	+0″8	1883.5	−2″41	−2″20	−1″9	+0″1
48.5	+1.22	+1.66	+2.3	+1.6	84.5	−2.30	−2.10	−1.7	+0.2
49.5	+0.26	+0.28	+0.8	0.0	85.5	−2.46	−2.38	−2.2	−0.2
50.5	+0.31	+0.76	+1.0	0.0	86.5	−2.60	−2.60	−2.6	−0.4
51.5	+1.37	+1.18	+1.1	−0.1	87.5	−3.11	−2.76	−2.8	−0.6
52.5	+1.20	+1.15	+1.0	−0.5	88.5	−3.64	−3.47	−3.4	−1.2
53.5	+1.95	+1.42	+1.4	−0.4	89.5	−2.50	−2.90	−2.6	−0.3
54.5	+2.29	+1.94	+2.0	−0.1	90.5	−2.70	−2.95	−2.5	0.0
55.5	+1.57	+1.94	+2.2	−0.2	91.5	3.65	−3.28	−2.8	−0.2
56.5	+1.40	+1.75	+2.0	−0.7	92.5	−3.78	−3.09	−2.8	−0.2
57.5	+2.48	+2.39	+2.4	−0.6	93.5	−3.02	−2.76	−2.9	−0.3
58.5	+3.71	+3.70	+3.2	0.0	94.5	−2.32	−2.56	−3.3	−0.7
59.5	+3.83	+3.96	+3.1	−0.4	95.5	−1.95	−1.98	−3.1	−0.6
60.5	+5.17	+4.64	+3.6	+0.1	96.5	−1.55	−1.28	−2.5	−0.2
61.5	+4.78	+4.14	+3.2	−0.3	97.5	−0.89	−1.34	−2.3	−0.3
62.5	+5.11	+4.60	+4.0	+0.5	98.5	−0.84	−1.07	−1.5	+0.2
63.5	+4.21	+3.70	+3.7	+0.4	99.5	−0.39	−0.80	−0.7	+0.6
64.5	+2.83	+2.96	+3.6	+0.5	1900.5	−0.12	+0.04	+0.7	+1.5
65.5	+2.04	+2.42	+3.6	+0.8	01.5	−0.26	−0.08	+0.9	+1.1
66.5	+1.52	+2.26	+3.6	+1.3	02.5	+0.33	+0.42	+1.4	+1.1
67.5	+0.56	+0.93	+2.2	+0.3	03.5	−0.17	+0.32	+1.2	+0.4
68.5	+0.30	+0.75	+1.8	+0.4	04.5	+0.59	+0.94	+1.6	+0.3
69.5	+0.39	+1.10	+1.8	+0.9	05.5	+1.97	+1.73	+2.3	+0.6
70.5	+0.39	+0.64	+1.1	+0.7		+1.53			
71.5	−1.26	−1.18	−0.7	−0.6	06.5	+2.42	+1.78	+2.4	+0.2
72.5	−1.21	−1.40	−1.0	−0.4		+1.43			
73.5	−1.70	−1.65	−1.3	−0.4	07.5	+2.39	+2.42	+3.1	+0.5
74.5	−2.27	−2.14	−2.0	−0.7		+2.63			
75.5	−2.40	−2.25	−2.5	−1.0	08.5	+2.64	+2.65	+3.3	+0.6
76.5	−1.89	−1.90	−2.7	−1.0		+3.01			
77.5	−0.87	−1.28	−2.4	−0.6	09.5	+3.21	+3.16	+3.8	+0.9
78.5	+0.32	−0.44	−1.7	+0.2		+3.12			
79.5	−0.23	−0.26	−1.4	+0.6	10.5	+5.32	+4.84	+5.1	+2.0
80.5	−0.33	−0.76	−1.5	+0.5		+4.36			
81.5	−0.16	−0.78	−1.1	+0.9	11.5	+5.57	+5.30	+5.1	+1.9
82.5	−1.39	−1.30	−1.2	+0.8		+5.04			

Rss
0-Nz
Ys
Ys'

bekend zal zijn, althans tot wij weten hoelang de thans ingetreden stijging aanhoudt.

In de bijgevoegde teekening zijn voor de jaren 1847 tot 1912 de waargenomen afwijkingen van NEWCOMB's langperiodigen term (d.i. de getallen uit de vierde kolom van Tabel VII) afgebeeld, benevens de kromme van ROSS [1]). De gebroken lijn is de door mij door de waarnemingen getrokken vloeiende lijn, waarvan de getallen van Tabel III (eerste medeeling blz. 751) werden afgelezen. De teekening geeft voor dezelfde jaren het zuiver periodiek gedeelte der uit de absorptie van gravitatie berekende lengtestoring (λ_s en λ'_s), volgens de beide hypothesen omtrent de dichtheidsverdeeling in de aarde.

Natuurkunde. — De Heer H. KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 132*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. BENGT BECKMAN: *„Het* HALL-*effect en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij lage temperaturen. VII. Het* HALL-*effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof."*

(Mede aangeboden door den Heer H. A. LORENTZ.)

Deze Mededeeling vormt eene voortzetting van Med. N°. 130*b*.

IV. *Legeringen van goud en zilver.*

§ 10. In Meded. N°. 129*a* § 12 en Meded. N° 130*c* § 16 zijn door Prof. H. KAMERLINGH ONNES en mij metingen over het HALL-effect bij T=290° K, 20°,3 K en 14°,5 K voor drie *Au-Ag*-legeeringen (Leg. I, II, III) met een groot gehalte aan goud medegedeeld.

In Meded. N°. 130*b* § 9 zijn de resultaten van mijne metingen voor een van deze legeeringen (Leg. I) bij T=90° K gepubliceerd. Later zijn door mij nog drie legeeringen met een grooter gehalte aan zilver onderzocht; in het volgende zullen de resultaten van deze nieuwe metingen over het HALL-effect van *Au-Ag*-legeeringen worden meegedeeld en in samenhang met de vorige worden behandeld.

De methode van waarneming was dezelfde als vroeger, namelijk de door LEBRET [2]) uitgewerkte compensatie-methode in den vorm die door v. EVERDINGEN [3]) gebruikt werd. Als galvanometer diende een

[1]) De in de teekening gegeven kromme bevat den konstanten term —0″.1 wel.

[2]) LEBRET. Diss. Leiden 1895. Leiden Comm. no. 19. 1895.

[3]) E. v. EVERDINGEN: Comm. Leiden Suppl. no. 2. Zie ook H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN: Comm. Leiden N°. 129*a*. 1912.

gepantserde galvanometer van THOMSON met eene gevoeligheid van ongeveer 5×10 Volt voor 1 mm. bij een schaalafstand van 2.5 Meter, en een slingertijd van omtrent 4 sec. Storingen door thermostroomen, die door het transversaal-thermomagnetisch effect van VON ETTINGSHAUSEN ontstaan, worden door deze methode feitelijk alleen geëlimineerd voor het geval, dat men den hoofdstroom momentaan sluit. Door den vrij langen slingertijd van den galvanometer was dit hier niet mogelijk; toch waren de genoemde storingen in dit geval te klein, om te worden waargenomen.

De sterkte van den hoofdstroom was 0.5 tot 1.0 amp. De plaatjes waren cirkelvormig (diameter = 10 mm.) met puntelectroden. Behalve het HALL-effect werd ook de galvanische weerstand gemeten.

De legeeringen werden uit zuiver goud en zilver in een porseleinen kroes gesmolten, daarna dun uitgewalst. Zij werden alle geanalyseerd. Voor de analysen betuig ik den Heer Muntmeester Dr. C. HOITSEMA te Utrecht en Fil. lic. G. KARL ALMSTRÖM te Upsala, mijn hartelijken dank.

In de Tabellen beteekent H de veldsterkte in Gauss, R den HALL-coëfficient in C. G. S., w_T den weerstand in Ohm bij de absolute temperatuur T, w_0 den weerstand bij 0° C.

Legeering II bevatte 10,7 atoomprocent Ag. De dikte van het plaatje was 0.049 mm.

TABEL XVI.

HALL-effect bij $(Au—Ag)_{II}$

H	$T = 290°$ K.		$T = 90°$ K.	
	RH	$-R \times 10^4$	RH	$-R \times 10^4$
8250	5.25	6.36	4.26	5.16
9360	—	—	4.96	5.31
9750	6.25	6.41	5.08	5.21
10270	6.51	6.34	5.45	5.31
0	$w = 8.06 \times 10^{-4}\ \Omega$		$w = 5.43 \times 10^{-4}\ \Omega$	
	$\frac{w}{w_0} = 1.03$		$\frac{w}{w_0} = 0.69$	

Legeering III bevatte 30 atoomprocent Ag. De dikte van het plaatje was 0.078 mm.

TABEL XVII.

HALL-effect bij $(Au-Ag)_{III}$

$T = 290°$ K.			$T = 90°$ K.		
H	RH	$-R \times 10^4$	H	RH	$-R \times 10^4$
8250	5.03	6.10	9065	4.26	4.70
9360	5.70	6.09	9750	4.55	4.67
10270	6.18	6.02	10270	4.83	4.70
0	$w = 9.47 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 1.015$		0	$w = 7.71 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 0.825$	

Legeering IV bevatte 69.4 atoomprocent Ag. De dikte van het plaatje was 0.083 mm.

TABEL XVIII.

HALL-effect bij $(Au-Ag)_{IV}$.

H	$T = 287°$ K		$T = 90°$ K		$T = 20°.3$ K		$T = 14°.5$ K	
	RH	$-R \times 10^4$	RH	$-R \times 10^4$	RH	$-R \times 10^4$	RH	$-R \times 10^4$
9220	5.55	6.02	4.77	5.17	4.12	4.47	4.08	4.43
9760	5.76	5.90	5.12	5.25	4.40	4.51	4.26	4.37
10270	6.20	6.04	5.41	5.27	4.66	4.54	4.55	4.43
0	$w = 9.8 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 1.01$		$w = 8.43 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 0.875$		$w = 7.92 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 0.82$		$w = 7.90 \times 10^{-4}\ \Omega$ $\frac{w}{w_0} = 0.82$	

Legeering V bevatte 90.9 atoomprocent Ag. De dikte van het plaatje was 0.082 mm.

TABEL XIX.

HALL-effect bij $(Au-Ag)_V$

H	$T = 290°$ K.		$T = 90°$ K.		$T = 20.°3$ K.		$T = 14.°5$ K.	
	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$
9065	6.62	7.31	5.88	6.49	5.22	5.76	5.16	5.69
9760	7.23	7.42	6.30	6.45	5.59	5.73	5.66	5.80
10270	7.52	7.32	6.58	6.40	5.98	5.82	5.86	5.71
0	$w = 5.29\times10^{-4}\Omega$		$w = 3.81\times10^{-4}\Omega$		$w = 3.40\times10^{-4}\Omega$		$w = 3.40\times10^{-4}\Omega$	
	$\frac{w}{w_0} = 1.025$		$\frac{w}{w_0} = 0.735$		$\frac{w}{w_0} = 0.66$		$\frac{w}{w_0} = 0.66$	

Legeering VI bevat te 97.8 atoomprocent Ag. De dikte was 0.093 mm.

TABEL XX.

HALL-effect bij $(Au-Ag)_{VI}$

H	$T = 290°$ K.		$T = 90°$ K.		$T = 20.°3$ K.		$T = 14.°5$ K.	
	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$	RH	$-R\times10^4$
9220	7.10	7.70	6.79	7.37	6.41	6.95	6.38	6.92
9500	—	—	—	—	—	—	6.59	6.94
9760	7.56	7.75	7.22	7.41	6.82	6.99	6.73	6.90
10270	7.95	7.74	7.71	7.51	7.13	6.94	7.09	6.90
0	$w = 25.2\times10^{-5}\Omega$		$w = 12.7\times10^{-5}\Omega$		$w = 8.7\times10^{-5}\Omega$		$w = 8.7\times10^{-5}\Omega$	
	$\frac{w}{w_0} = 1.04$		$\frac{w}{w_0} = 0.525$		$\frac{w}{w_0} = 0.36$		$\frac{w}{w_0} = 0.36$	

Tabel XXI geeft een samenvatting van mijne resultaten voor legeeringen van goud en zilver. Men vindt daar de uitkomsten voor den HALL-coëfficient R_T, zijn temperatuurcoëfficient $\frac{R_T}{R_{290}}$, voor de constante van LEDUC $D_L = \frac{R}{w}$ en voor den temperatuur-coëfficient van

TABEL XXI.

Stof	Atoom $-\%Ag$	$R_{290°}$	$R_{90°}$	$R_{20°.3}$	$R_{14°.5}$	$\frac{R_{90°}}{R_{290°}}$	$\frac{R_{20°.3}}{R_{290°}}$	$\frac{w_{90°}}{w_0}$	$\frac{w_{20°.3}}{w_0}$	$\lvert D_L \rvert_{T=290°}$	$\lvert D_L \rvert_{T=90°}$	$\lvert D_L \rvert_{T=20°.3}$
Au	0	7.2×10^{-4}	7.6×10^{-4}	9.8×10^{-4}	9.8×10^{-4}	1.05	1.36	0.285	0.035	3.2×10^{-7}	12.6×10^{-7}	133×10^{-7}
$(Au-Ag)_I$	2.0	6.8	6.6	6.7	6.5	0.97	0.98	0.49	0.30	2.3	4.8	8.03
$(Au-Ag)_{II}$	10.7	5.6	5.25	3.7	3.7	0.82	0.66	0.69	0.585	1.05	1.12	1.23
$(Au-Ag)_{III}$	30.0	5.6	4.7	3.6	3.7	0.77	0.64	0.825	0.755	0.61	0.57	0.52
$(Au-Ag)_{IV}$	69.7	6.0	5.2	4.5	4.4	0.87	0.75	0.875	0.82	0.64	0.64	0.60
$(Au-Ag)_V$	90.9	7.35	6.45	5.75	5.75	0.88	0.79	0.735	0.66	1.45	1.79	1.80
$(Au-Ag)_{VI}$	97.8	7.7	7.4	6.95	6.9	0.96	0.91	0.525	0.36	3.2	6.1	8.5
Ag	100	8.0	8.2	10.15	9.9	1.02	1.27	0.23	0.0091	4.95	23.1	720

den galvanischen weerstand zonder veld $\frac{w_T}{w_0}$. Alle grootheden zijn in C. G. S. eenheden uitgedrukt.

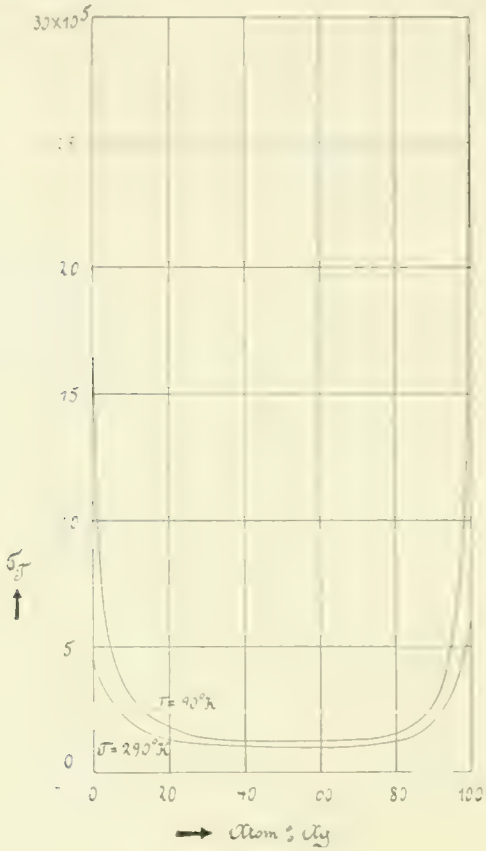


Fig. 1.

Fig. 1 geeft het diagram voor het electrisch geleidingsvermogen (σ) in functie van de atoomprocenten Ag bij $T = 290°$ K, $T = 90°$ K. De eenheid voor het geleidingsvermogen is de reciproke waarde van den weerstand in Ohm van een kubus met de ribbe $= 1$ cm. De geleidbaarheid werd uit de analysen berekend. (Zie een vroegere publicatie [1]).

De karakteristieke kromme wordt bij lage temperaturen steiler. Bij waterstof komt dit sterk uit, zooals de metingen van Kamerlingh Onnes en Clay [2]) met eene Au Ag legeering met ongeveer 0.4 % Ag en verdere van Clay [3]) over Au Ag legeeringen van verschil-

[1]) Bengt Beckman: Upsala Univ. Årsskrift 1911.

[2]) H. Kamerlingh Onnes en J. Clay: Leiden. Comm. n⁰. 99. 1907.

[3]) J. Clay, Leiden Comm. n⁰. 107 d. 1908.

lende gehalten aangetoond hebben. De laatste metingen worden door de mijne bevestigd en verder aangevuld wat de gemiddelde en kleine gehalten aan *Au* betreft. Hierbij werd iets dergelijks gevonden als bij kleine gehalten aan *Ag* gevonden was; de afname van het geleidingsvermogen, wanneer men aan het zuivere zilver een kleine hoeveelheid goud toevoegt, is bijv. zoo enorm dat een bijmengsel van 2 atoomprocent goud het geleidingsvermogen (in bovenstaande maat) van $71{,}10 \times 10^4$ tot $1{,}35 \times 10^4$ vermindert. De krommen, die het temperatuur-quotient: $\frac{\sigma_T}{\sigma_0} = \frac{w_0}{w_T}$ als functie van het atoomprocent *Ag* aangeven, hebben ook een dergelijk verloop. De onderzoekingen van Kamerlingh Onnes en J. Clay [1]) over verschillende goud-draden, hebben getoond, dat door bepaling van den temperatuur-coëfficient van den electrischen weerstand, bij waterstoftemperaturen, de zuiverheid van een metaal zeer nauwkeurig beoordeeld kan worden.

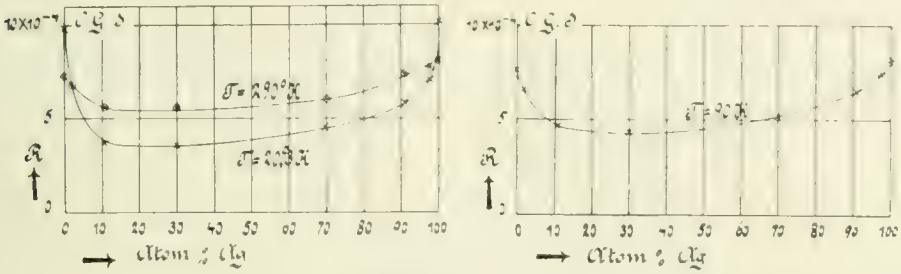


Fig. 2 en 3.

Fig. 2 en 3 geven den Hall-coëfficient R_T bij $T = 290°$ K, $90°$ K en $20.3°$ K als functie van het aantal atoomprocenten *Ag* (x). De krommen gelijken op die, welke het verband tusschen het electrisch geleidingsvermogen resp. het temperatuur-quotient van den weerstand en het aantal atoomprocenten aangeven. (Verg. Kamerlingh Onnes en Bengt Beckman Comm. n° 133 c). Wanneer men aan het zuiver goud geleidelijk meer zilver toevoegt, neemt de Hall-coëfficient bij lage temperaturen aanvankelijk snel, daarna langzamer af, en bij ongeveer gelijke hoeveelheden van *Au* en *Ag* brengt een groote verandering in de concentratie slechts een zeer kleine verandering in het Hall-effect teweeg. Hoe lager de temperatuur wordt, des te steiler loopen de krommen naar beneden. Wanneer men bijv, 2 % bijmengsel van zilver aan zuiver goud toevoegt, zoo neemt de Hall-coëfficient bij $T = 20°.3$ K van 9.8×10^{-4} tot 6.7×10^{-4}
bij $T = 90°$ K van 7.6×10^{-4} tot 6.6×10^{-4}
bij $T = 290°$ K van 7.2×10^{-4} tot 6.8×10^{-4} af.

[1]) Zie noot 2 p. 1040.

Eene kleine verontreiniging van *Ag* in *Au* geeft dus bij $T = 290°$ K slechts een geringe verandering in het HALL-effect, die echter bij lagere temperaturen aanzienlijk wordt. Daarentegen veroorzaakt een klein bijmengsel van *Sn* of *Sb* in *Bi*, dat een ongewoon groot HALL-effect toont, reeds bij kamertemperatuur een groote verandering in het HALL-effect wat uit metingen van A. v. ETTINGSHAUSEN en W. NERNST [1]), E. VAN AUBEL [2]) en A. W. SMITH [3]) blijkt.

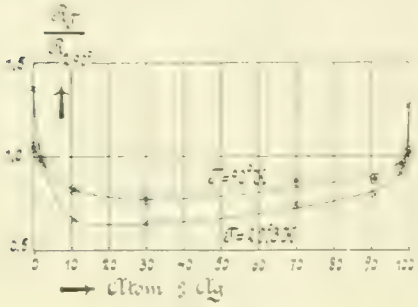


Fig. 4.

In Fig. 4 zijn de krommen geteekend, die het verband tusschen het temperatuur-quotient $\frac{R_{90°}}{R_{209°}}$, $\frac{R_{20.3°}}{R_{290°}}$ en het aantal atoomprocenten *Ag* aangeven. Deze krommen hebben een zelfde verloop als die in de figg. 1, 2 en 3.

Fig. 5 geeft de betrekking R_T en T voor eenige *Au-Ag*-legeeringen. Het verloop tusschen 20° K en 90° K is niet geheel zeker,

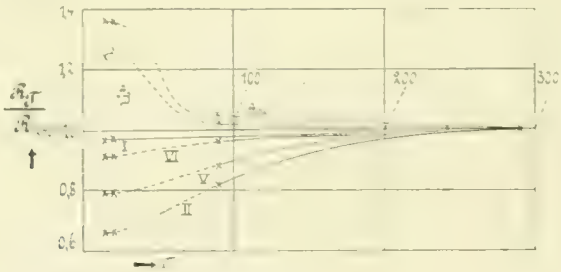


Fig. 5.

omdat tusschen waterstof- en zuurstoftemperaturen geene waarnemingen gedaan konden worden. Dit gedeelte van de krommen is daarom met een streeplijn aangegeven. Voor *Au* en *Ag* neemt de HALL-coëfficient toe bij lage temperaturen. Deze vermeerdering geschiedt hoofdzakelijk in het temperatuurgebied $20 < T < 77°$ K. In het waterstofgebied $20°.3 \geq T > 14°.5$ K is R constant (binnen de grenzen van nauwkeurigheid). De legeering $(Au\text{-}Ag)_I$ met twee atoomprocent *Ag* vertoont bij lage temperaturen een zeer kleine vermindering van den HALL-coëfficient. De legeeringen met meer dan 2 procent *Ag* vertoonen bij lage temperaturen een duidelijke vermindering van het

[1]) A. v. ETTINGHAUSEN und W. NERNST: Wied. Ann. **33**, p. 474, 1888.

[2]) E. VAN AUBEL: C. R. **135**, p. 786, 1902.

[3]) A. W. SMITH: Phys. Rev. **32**, p 178, 1911.

HALL-effect, en wel het sterkst voor legeeringen met gemiddelde concentraties. Leg. III met 30% Ag geeft dus $\frac{R_{20°}}{R_{290°}} = 0.64$. De grootheid $\frac{R_{90°}}{R_{290°}}$ wijkt bij Au, Ag zeer weinig van 1 af, terwijl dit temperatuurquotient voor legeeringen met gemiddelde concentraties veel van 1 afwijkt. Van de legeeringen met een groot gehalte aan Ag toont reeds Leg. VI met 2 atoomprocenten Au bij lage temperaturen eene duidelijke vermindering van het HALL-effect.

Fig. 6 veraanschouwelijkt de betrekking tusschen de constante van

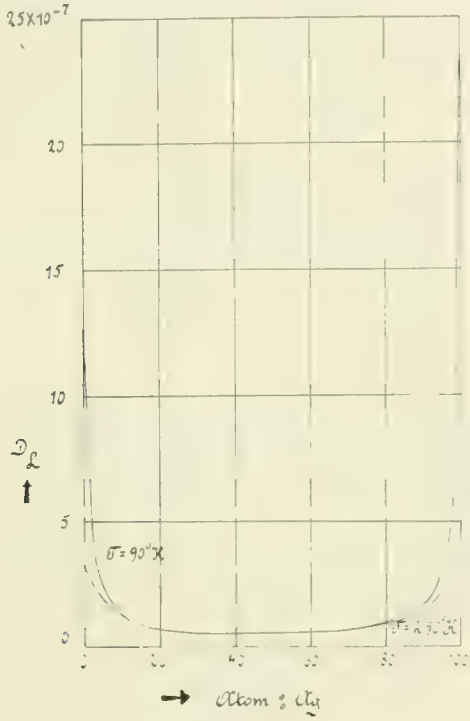


Fig. 6.

LEDUC: $D_L = \frac{R}{w}$ en het aantal atoomprocenten Ag bij $T = 290°$ K. en 90° K. Deze constante beteekent de tangens van den hoek van draaiing der equipotentiaallijnen bij een veld $= 1$. De krommen hebben hetzelfde karakter als in het diagram: geleidingsvermogen-zilvergehalte, en worden bij lage temperaturen steeds steiler. Wanneer 2 atoomprocenten Au in Ag opgelost worden, daalt D_L bij $T = 20°,3$ K van de waarde 720×10^{-7} tot 8.5×10^{-7}. Opmerkelijk is dat D_L voor de legeeringen met gemiddelde concentraties in het geheele temperatuurgebied $290° > T > 14°.5$ K, bij benadering constant is:

dit geldt voor $10.7 \leq x \leq 90.9$ d.w.z. voor de legeeringen, bij welke geen component in kleinere hoeveelheden dan 10% voorkomt.

In 't algemeen is R_T in eerste benadering een lineaire functie van het temperatuurquotient $\frac{w_T}{w_0}$ ($T = 290°$ K., $90°$ K., $20°.3$ K.) bij legeeringen, die als verdunde oplossingen aangezien kunnen worden, dus voor $0 \leq x \leq 11$ en $90 \leq x \leq 100$. Alleen de legeeringen met een groot gehalte aan Ag vormen bij $T = 20°.3$ K. een uitzondering.

Bij $T = 290°$ K. is de HALL-coëfficient voor de verdunde oplossingen evenredig aan het geleidingsvermogen $\sigma_{290°}$.

Het zou stellig van groot belang zijn deze onderzoekingen over het HALL-effect in legeeringen bij lage temperaturen, die ik nu tot mijn spijt tot één enkele reeks van legeeringen heb moeten beperken, systematisch voort te zetten, en ook legeeringen van verschillende typen te onderzoeken. Het is mijn plan met deze arbeid voort te gaan, wanneer ik de gelegenheid daarvoor vind.

Gaarne betuig ik hier mijn dank aan Prof. KAMERLINGH ONNES, die mij tot het verrichten van mijne onderzoekingen over het HALL-effect bij lage temperaturen uitnoodigde.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 132*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN. *Het* HALL *effect en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij lage temperaturen. VIII. Het* HALL-*effect bij Tellurium en Bismut bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof.*

§ 20 [1]). *Het* HALL *effect bij Tellurium.* De metingen werden verricht met een galvanometer van WIEDEMANN met korten slingertijd. De primaire stroom was $I = 0.2$ ampère. Er werden twee plaatjes onderzocht, beide vervaardigd uit het zuiverste tellurium van MERCK. Het eerste plaatje Te_{pI} werd in een stalen vorm geperst, het tweede Te_{pII} in een stalen vorm gegoten.

Het eerste plaatje was zeer brokkelig. Beide waren cirkelvormig met een diameter van 1 cM. De electroden waren platinadraadjes van $^1/_2$ mm. diameter, die in de plaatjes werden vastgesmolten. Aan deze platinadraadjes werden dan verder de toeleidingsdraden gesoldeerd. De specifieke weerstand en de verandering er van met de temperatuur was voor beide plaatjes verschillend, bij het eerste was w_{sp} bij $T = 289$

[1]) Deze §§ van deze Mededeeling zijn genummerd als vervolg van Med. n°. 132*a*.

het dubbele van w_{sp} bij het tweede. Bij Te_I was de temperatuurcoëfficient van den weerstand altijd negatief over het geheele temperatuurinterval $289 > T < 20°.3 K.$; Te_{II} daarentegen vertoonde beneden $T = 70°$ K een minimum van weerstand.

De dikte van plaatje Te_{pI} was 1.175 mm., de weerstand

bij $T = 290°.$ K $w = 0.8$ Ω

$20°.3$ $w = 0.3$

en opnieuw bij $T = 290°.$ $w = 1.0$;

de weerstand neemt dus bij lage temperaturen belangrijk toe, verder is door de afkoeling ook de weerstand bij gewone temperatuur toegenomen, wat waarschijnlijk aan het ontstaan van kleine scheurtjes te wijten is.

De specifieke weerstand was 195×10^8 CGS bij $T = 290$. Gevonden werd (RH en R zijn in CGS gegeven)

TABEL XXV.

HALL-effect bij Te_{pI}

H in gauss	$T = 290°$ K. RH	$T = 290°$ K. R	$T = 20°.3$ K. RH	$T = 20°.3$ K. R
3750	14.65×10^5	39.1	161.3×10^5	43.1
5640	22.4	39.7	—	—
7260	29.0	40.6	319	44.2
9065	35.4	39.1	414	44.5
10270	40.2	39.1	466	45.3

Bij Te_{pII} was de specifieke weerstand 1.01×10^8 CGS bij $T = 290$. Het plaatje was 1.88 mm. dik. De verandering van den weerstand wordt gegeven in tabel XXVI en in fig. 5 [1]).

Het plaatje Te_{pII} heeft dus, als gezegd, een minimum van weerstand ongeveer bij $T = 40°$ à 60 K. Wij vinden dus hierbij iets dergelijks als door DEWAR bij bismut met slechts zeer weinig verontreiniging en door I. KOENINGSBERGER, O. REICHENHEIM, K. SCHILLING bij eene soort van pyriet, bij magnetiet, metallisch titanium en metallisch zirconium gevonden werd, een verschijnsel, dat I. KOENINGSBERGER door dissociatie van electronen uit eene verbinding met de atomen verklaart.

[1]) De figuren zijn genummerd in aansluiting aan die van Med. n°. 132a.

TABEL XXVI.

Verandering van den weerstand van Tellurium, Te_{pII}, met de temperatuur.

T	W
289° K	0.212 Ω
170.8	0.146
162.3	0.144
153.1	0.141
141.8	0.136
90	0.119
80	0.117
69.5	0.113
20.3	0.122
17.7	0.124
14.5	0.126

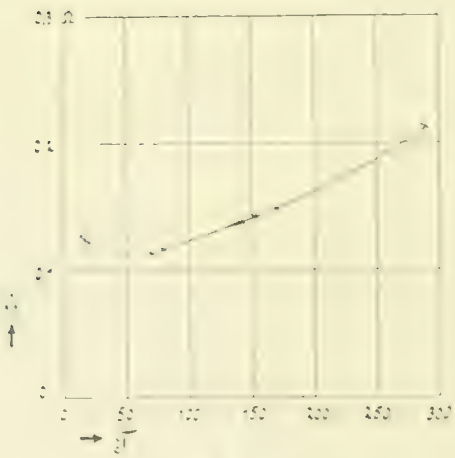


Fig. 5

Ook bij dit plaatje werd bij het terugkeeren tot de gewone temperatuur $T = 290°$K., nadat vooraf tot waterstoftemperaturen afgekoeld was eene vermindering van weerstand gevonden, zij is echter hier veel kleiner dan bij Te_{pI} en bedraagt hoogstens 5°/₀.

Gevonden werd :

TABEL XXVII.

HALL-effect bij Te_{pII}

H in gauss	$T = 291°$ K		$T = 89°$ K		$T = 20.°3$ K		$T = 14.°5$ K	
	RH	R	RH	R	RH	R	RH	R
3720	6.90×10^5	185.5	7.85×10^5	210.5	7.98×10^5	214.5	7.85	211
5680	10.55	186	11.95	210	12.1	213	11.85	208.5
7260	13.6	187	-	—	15.4	212	15.0	206.5
9065	16.75	185	18.75	207	19.05	210	18.65	205.5
10270	18.85	183.5	21.25	207	21.4	208.5	21.0	204.5

R is voor een bepaalde temperatuur bij verschillende veldsterkten bijna constant, bij lagere temperatuur is er eene aanduiding dat R bij grootere veldsterkten iets vermindert. Het duidelijkste treedt dit op bij waterstoftemperaturen waarbij R_0 (R voor $H = 0$) ongeveer 5% grooter is dan R voor $H = 10000$.

Bij beide plaatjes neemt het HALL-effect bij lagere temperaturen toe; de verhouding $\frac{R_{20°K}}{R_{290°K}}$ is voor beide plaatjes even groot. Dit is zeer opvallend, daar de plaatjes, wat betreft specifieken weerstand, verandering van den weerstand met de temperatuur en absolute grootte van het HALL-effect, geheel verschillen. Bij beide plaatjes heeft het HALL-effect een kleine waarde vergeleken met die, welke v. ETTINGHAUSEN en NERNST [1]) gevonden hebben, 530, gelijk ook H. ZAHN [2]) vond, en is het galvanisch geleidingsvermogen ook klein. Volgens onderzoekingen van MATTHIESEN [3]), EXNER [4]), HAKEN [5]), KRÖNER [6]) e. a. schijnt tellurium in verschillende modificaties op te kunnen treden; volgens KRÖNER is het dynamisch allotroop. De twee modificaties hebben een zeer verschillend elektrisch geleidingsvermogen. Het plaatje Te_{pII} had een specifiek gewicht van 6.138; dit hangt misschien samen daarmee, dat het na het gieten vrij langzaam afkoelde

[1]) VON ETTINGHAUSEN und NERNST. Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Wien. **94**, p. 560, 1886.

[2]) H. ZAHN. Ann. d. Phys. **23**, p. 146, 1907.

[3]) MATTHIESEN. Pogg. Ann. **115**, 385, 1862.

[4]) EXNER. Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Wien. **73**, 285, 1876.

[5]) W. HAKEN. Inaug. diss. Berlin 1910.

[6]) J. F. KRÖNER. Inaug. diss. Utrecht 1912.

en bij het insmelten van de electroden plaatselijk verhit werd. KRÖNER geeft voor een zeer snel afgekoeld preparaat 6.28 op, terwijl onder zijn preparaten ook voorkwamen, die slechts een specifiek gewicht van 5.8 hadden. De modificatie met het geringste specifieke gewicht schijnt het kleinste electrische geleidingsvermogen te hebben.

§ 21. *Het* HALL-*effekt in Bismutkristallen.* In Meded. N°. 129*a* hebben wij in Tabel XIII metingen medegedeeld omtrent het HALL-effect in bismutkristallen en wel voor het geval dat de kristalas loodrecht op het veld staat en de hoofdstroom in de richting van de as loopt. Wij kunnen hieraan thans toevoegen metingen voor het geval, dat de as parallel aan het veld loopt, en de hoofdstroom loodrecht op de as. Daarvoor diende een der kristalprisma's, welke ook voor de metingen van VAN EVERDINGEN (zie Leiden Comm. Suppl. N°. 2. 1901) gediend hebben en wel het meest regelmatige van de drie (2, 3 en 5 zie l.c.) die voor dit doel in aanmerking kwamen (vg. l.c. p. 82).

De volgende tabel geeft R, H en RH in CGS.

Bij gewone temperatuur is RH voor kleine velden negatief, evenals VAN EVERDINGEN (l.c.) het eerst en BECQUEREL [1]) bevestigd gevonden heeft.

Bij hoogere velden wordt evenals bij VAN EVERDINGEN en BECQUEREL RH positief. Intusschen moet opgemerkt worden, dat de aanvankelijk negatieve afwijking bij BECQUEREL tot veel grootere waarden eploopt dan bij ons en dat zij eerst bij veel hoogere waarde van het veld door nul gaat. Dit geeft aanleiding om te vermoeden, dat de aanvankelijk negatieve waarde bij ons aan het niet geheel wegnemen van de oorzaak, die haar bij BECQUEREL in hoogere mate te voorschijn roept, te wijten is, gelijk het geval zou zijn wanneer ons bismut wel zuiverder, maar toch nog niet vrij van bijmengsel was. Bij geheel zuiver bismut zouden wij dan bij gewone temperatuur misschien enkel een aanvankelijk langzamer aangroeien met de veldsterkte gevonden hebben.

Men kan zich voorstellen, dat bij hoogere temperaturen toch een negatieve afwijking bij kleine velden te voorschijn zal komen als voortzetting van de verandering, die RH in functie van H met de temperatuur ondergaat. De rol der verontreinigingen zou zich dan enkel bepalen tot het verschuiven van de temperatuur waarbij nog juist het negatieve verschijnsel te voorschijn kwam, en deze temperatuur zou dan bij bismut van grootere zuiverheid hooger liggen dan bij bismut met bijmengselen. Dit zou analoog zijn aan het kleiner worden van het negatieve effect bij lagere temperatuur voor het

[1]) J. BECQUEREL C. R. 154. 1795. 24 Juni 1912.

TABEL XXVIII.

HALL-effect in een Bismutkristal met de as evenwijdig aan het veld.

$T = 290°$ K.			$T = 90°$ K.			$T = 20°.3$ K.			$T = 14°.5$ K.		
H	RH	R	H	RH	R	H	RH	R	H	RH	R
1000	-0.05×10^3	-0.01	1005	$+3.4\times10$	$+3.4$	1670	$+5.2\times10^3$	$+3.11$	2970	$+8.55\times10$	$+2.88$
1660	$+0.09$	$+0.06$	2490	7.8	3.13	2740	7.95	2.90	5680	15.5	$+2.73$
2970	$+0.86$	$+0.29$	4220	12.2	2.89	3720	10.45	2.81	8260	22.1	2.69
3720	$+1.57$	$+0.42$	5710	15.9	2.78	5680	15.4	2.71	10270	27.4	2.67
5680	$+4.12$	$+0.72$	7300	20.0	2.75	7260	19.3	2.66			
7260	$+6.60$	$+0.91$	9110	24.7	2.71	9065	24.0	2.65			
9065	$+9.8$	$+1.08$	10320	27.7	2.69	10270	27.2	2.65			
10270	$+11.9$	$+1.19$									

geval, dat de as **1** op het veld staat, waarop wij in Med. 129c § **14** gewezen hebben.

Bij lagere temperaturen wordt het HALL effect voor alle velden positief in tegenstelling met hetgeen door BECQUEREL bij de temperatuur van vloeibare vlucht nog waargenomen werd. Opmerkelijk is het verder, dat beneden de temperatuur van vloeibare lucht RH geen verandering meer vertoont. Dit maakt het van belang voor het in Tabel XIII behandelde geval, dat de as **1** op het veld staat, de metingen aan te vullen met metingen bij de temperatuur van vloeibare lucht.

Zeer duidelijk (verg. fig. 6) blijkt het streng lineaire verloop van

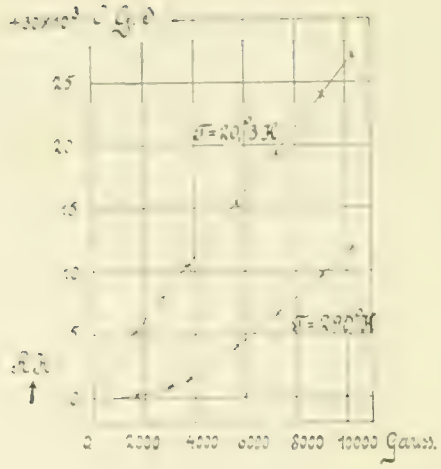


Fig. 6.

RH, bij de lage temperaturen voor velden vanaf ongeveer 2000 gauss, bij gewone temperatuur voor velden vanaf 6000 gauss. Stelt men in dit gebied

$$RH = a'H + b',$$

zoo vindt men

$T = 290\ ^\circ K$	$T = 90\ ^\circ K$	$T = 20.3\ ^\circ K$
$a' = +1.7$	$a' = +2.56$	$a' = +2.56$
$b' = -5600$	$b' = +1300$	$b' = +1100$

§ 22. *Opmerking over de vermeerdering van den weerstand in het magnetisch veld bij bismut.* Eene vriendelijke opmerking van Prof. H. Dubois geeft ons aanleiding onze opvatting omtrent het optreden van een maximum in de isopeden voor de weerstandsvermeerdering van bismut nog iets nader uiteen te zetten.

Onze bepalingen maken het waarschijnlijk, dat het door Blake bij de temperatuur van vloeibare lucht gevonden maximum toegeschreven moet worden aan verontreiniging of modificatie bv. door mechanische behandeling, en dat dit maximum bij zuiver normaal *Bi* bij deze temperaturen niet voorkomt. De waarde, die wij bij het kookpunt van waterstof vonden, maakt het verder zeker, dat tusschen de temperaturen van vloeibare lucht en van vloeibare waterstof evenmin een maximum gevonden wordt. In het gebied der waterstoftemperaturen zelf valt eene vermindering in het toenemen bij de *Bi* draden duidelijk in het oog. Zij is duidelijk tweemaal geconstateerd en wel telkens bij verschillende stroomsterkte (en zooals in de tabel te zien is bij zeer verschillende veldsterkten). Maar een maximum, d. w. z. terugkeer tot kleinere waarden hebben wij niet gevonden. Bij den loop der lijnen, die in Med. N°. 130*a* door Bengt

Beckman zijn gegeven blijft het mogelijk, dat het verschijnsel tot een limietwaarde nadert. Volgens verschillende analogiën zou zoo iets bij uiterst lage temperaturen wel verwacht kunnen worden. Bij de onzekerheid of er bij deze temperaturen wel een maximum en niet veeleer een asymptotisch naderen tot een grenswaarde gevonden zou worden, hebben wij in Meded. n°. 129*a* Zitt. Versl. Juni '12 onder I § 2 gezegd „Misschien verschuift het maximum der isopeden bij grootere zuiverheid naar lagere temperaturen". De bepalingen met de plaatjes *Bi* hebben nader nadruk gelegd op „misschien". De plaatjes Bi_{pI} en Bi_{pII}, die niet zoo zuiver zijn als de draad, vertoonen bij het afdalen tot 20° K. geen vermindering in de toename. Toch had men wegens de te vermoeden grootere verontreiniging, wanneer bij lagere temperaturen dan 14°.5K. een maximum voor zuiverder bismut bestaat en dit enkel door grootere zuiverheid naar lagere temperatuur geschoven was, hier een maximum tusschen 14°.5 en 73° K. mogen verwachten. In tegenstelling daarmede blijft hier zelfs de vermindering van toenamen tusschen 20° K. en 14°.5 K. uit. Nadere proeven met verschillende bismutpreparaten blijven natuurlijk gewenscht.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan de Mededeeling N°. 133 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. H. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz. VII. De beweging der electriciteit door kwik beneden* 4°.19 *K.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Natuurkunde. — De Heer H. Kamerlingh Onnes biedt aan Med. N°. 134*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. Bengt Beckman: „*Weerstand van pyriet bij waterstoftemperaturen.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 132*f* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. Kamerlingh Onnes en E. Oosterhuis: „*Magnetische onderzoekingen VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen.*" (*Vervolg*).

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Ter uitgave in de Werken der Akademie worden de volgende verhandelingen in manuscript aangeboden:

a. door den Heer J. W. VAN WIJHE: „*Studien über Amphioxus. I. Mund und Darmkanal während der Metamorphose.*"

b. door den Heer P. H. SCHOUTE: „*Analytic treatment of the polytopes regularly derived from the regular polytopes.* (Section IV: *The half measure polytope*)."

Voor de boekerij worden ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer A. F. HOLLEMAN een exemplaar van zijn „*Leerboek der Chemie.*" Deel I. Anorganische Chemie, 4de druk; Deel II. Organische Chemie, 5de druk.

2. door den Heer W. EINTHOVEN een exemplaar van Deel VIII der 2e Reeks van de door hem uitgegeven „*Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Universiteit te Leiden.*"

3. door den Heer W. H. JULIUS een exemplaar van zijne verhandeling „*Physik der Sonne*" (Sonderabdruck aus dem Handwörterbuch der Naturwissenschaften Bd. VII).

4. door den Heer J. P. VAN DER STOK het eerste nummer van „*Bulletin de la Section scientifique de l'Académie Roumaine*", waarvan ook zending der vervolgafleveringen wordt toegezegd.

5. door den Heer C. A. PEKELHARING, namens den Heer Dr. E. C. VAN LEERSUM, een exemplaar van de door hem naar de handschriften van Brussel, Cambridge, Gent en Londen uitgegeven „*Cyrurgie van Meester Yperman.*"

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

Op blz. 898 (Zittingsverslag van 30 Nov. 1912) staat regel 19 v.b.: „*a* door den Heer W. EINTHOVEN een exemplaar der dissertatie van den Heer W. F. ENKLAAR, enz." Dit moet zijn: „*a.* door den Heer C. EYKMAN enz."

(19 Februari, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 25 Januari 1913.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1054.

Verslag van de Heeren H. E. DE BRUYN en G. A. F. MOLENGRAAFF over het in hunne handen gestelde manuscript eener verhandeling van den Heer J. LORIÉ, getiteld: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen." VIII. p. 1055.

Mej. M. S. DE VRIES: „De invloed der temperatuur op de phototropie bij kiemplantjes van Avena Sativa." (Medegedeeld door den Heer F. A. F. C. WENT en mede aangeboden door den Heer J. W. MOLL), p. 1056.

JAN DE VRIES: „Over bilineaire nulstelsels," p. 1061.

JAN DE VRIES: „Vlakke lineaire nulstelsels," p. 1070.

J. D. VAN DER WAALS: „Opmerkingen over den gang van de veranderlijkheid van de grootheid *b* der toestandsvergelijking," p. 1074.

J. P. KUENEN: „De diffusiecoëfficient van gassen volgens O. E. MEIJER," p. 1088.

J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de verdeelingswet der energie." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 1093.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels." IV. p. 1103.

A. PANNEKOEK: „De veranderlijkheid van de Poolster." (Aangeboden door de Heeren E. F. en H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN) p. 1116.

N. L. SÖHNGEN: „Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben." (Aangeboden door de Heeren M. W. BEIJERINCK en S. HOOGEWERFF), p. 1124.

A. SMITS: „De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der allotropie." (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en J. D. VAN DER WAALS), p. 1132.

F. E. C. SCHEFFER: „Over reactiesnelheden en evenwichten." (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en J. D. VAN DER WAALS), p. 1134.

F. E. C. SCHEFFER: „Over de snelheid van substituties in de benzolkern." (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en J. D. VAN DER WAALS), p. 1143.

H. R. KRUYT: „De dynamische allotropie der zwavel." (5e mededeeling). (Aangeboden door de Heeren P. VAN ROMBURGH en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1155.

R. W. WOOD en P. ZEEMAN: „Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden," p. 1163.

P. ZEEMAN: „De roode lithiumlijn," p. 1164.

H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen." (Vervolg) p. 1166.

H. A. BROUWER: „Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone." (Aangeboden door de Heeren G. A. F. MOLENGRAAFF en S. HOOGEWERFF). p. 1172.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 10 Januari 1913, waarbij de Minister doet toekomen afschrift van het Kon. Besluit van 6 Januari 1913 N°. 88, inhoudende de benoeming van den Heer G. C. J Vosmaer tot gedelegeerde der Nederlandsche Regeering, buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist, bij het in Maart a.s. te Monaco te houden IXe internationaal Congres voor Zoölogie en het verzoek den benoemde met den inhoud dier missive in kennis te stellen.

Aan 's Ministers verzoek werd bereids voldaan.

2°. Missive van denzelfden Minister en van denzelfden datum ten geleide van een afschrift van een schrijven van den Britschen Gezant dd. 7 December 1912, waarbij de Nederlandsche Regeering wordt uitgenoodigd zich te doen vertegenwoordigen bij de in Augustus a.s. te Toronto te houden 12^e Zitting van het internationaal geologisch Congres en 's Ministers verzoek te mogen vernemen van de Afdeeling of haar Nederlandsche geleerden bekend zijn — en zoo ja welke — bereid zich buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist naar dit Congres door de Regeering te laten afvaardigen.

Indien een der Leden tot die vertegenwoordiging bereid mocht zijn, verzoekt de Voorzitter hem daarvan zoo spoedig mogelijk opgaaf te doen.

3°. Schrijven van den Heer Arthur Mac Donald te Washington, waarbij gevoegd zijn eenige brochures, getiteld: "Study of man in connection with establishing laboratories to investigate criminal, pauper and defective classes," met het verzoek den inhoud van dit schrijven op te nemen in het Zittingsverslag der Afdeeling en hem behulpzaam te willen zijn bij het tot uitvoering brengen van zijn plan.

Geantwoord zal worden dat het geen gewoonte is brieven, ingekomen bij de Afdeeling, in hun geheel op te nemen in het Zittingsverslag, doch dat de aandacht der leden op dit schrijven gevestigd is en dat de ontvangen brochures te hunner beschikking gesteld worden.

4°. Bericht van het overlijden van Dr. F. Bonola Bey, Algem. Secretaris der "Société khédiviale de Géographie" te Cairo, op 16 December 1912.

Dit bericht werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Aardkunde. — De Heer De Bruijn brengt, mede namens den Heer Molengraaff, het volgende verslag uit over het manuscript der in hunne handen gestelde verhandeling van Dr. J. Lorié. „*Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen.*" VIII.

In onze handen werd door de Wis- en Natuurkundige Afdeeling gesteld een Verhandeling van Dr. J. Lorié te Utrecht, getiteld „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen VIII". Wij hebben de eer daarover het volgende te rapporteeren.

Deze verhandeling is een voortzetting van dergelijke beschrijvingen, in de werken der Akademie reeds opgenomen. De schrijver vermeldt dan ook dat deze met de twee voorgaande een geheel vormt. Zij is, na een korte inleiding, verdeeld in vier gedeelten, (de eerste twee bevatten een beschrijving van verschillende boringen, de eerste in het duingebied, de tweede iets verder van de kust), waarvan de schrijver de grondmonsters heeft verzameld en onderzocht, waarbij hij vooral zijn aandacht heeft gewijd aan de verschillende daarin voorkomende schelpsoorten, met het oog op door hem te maken gevolgtrekkingen; het derde gedeelte bevat een algemeen overzicht van deze boringen, ook vergeleken met vorige, waarbij de schrijver de verschillende lagen tot groepen vereenigt en uit een en ander belangrijke gevolgtrekkingen afleidt. In het vierde gedeelte behandelt de schrijver in het kort het vraagstuk der verzouting van den watervang in de duinen uit eenige door hem gekregen gegevens, terwijl hij aan het slot hierbij voegt enkele opmerkingen over het heidewater te Westerveld bij Hilversum. Aan zijn verhandeling voegt hij, even als bij de vorige, teekeningen van de gedane boringen en enkele tabellen toe.

De eerste twee gedeelten bevatten zeer veel belangrijke en nieuwe gegevens, die door den schrijver met zijn gewone nauwkeurigheid zijn uitgewerkt, terwijl ook zijn beschouwingen en gevolgtrekkingen, die hij in het derde gedeelte maakt, van veel gewicht zijn te achten. Een en ander vormt dus een belangrijke bijdrage tot de kennis van den bodem van het westelijk gedeelte van ons vaderland en is o. i. alleszins waard in de Werken der Akademie te worden opgenomen en wel in de Mededeelingen omtrent de geologie van Nederland, verzameld door de Commissie voor het geologisch onderzoek, waartoe wij dan ook het voorstel doen.

December 1912. H. E. de Bruijn.
G. A. F. Molengraaff.

De conclusie van het rapport wordt door de vergadering goedgekeurd.

Aan den Heer Lorié zal hiervan bericht gezonden worden.

Plantkunde. — De Heer WENT doet een mededeeling namens Mejuffrouw M. S. DE VRIES: *„De invloed der temperatuur op de phototropie bij kiemplantjes van Avena sativa".*

(Mede aangeboden door den Heer MOLL).

In aansluiting aan het onderzoek van RUTGERS [1]) over den invloed der temperatuur op den praesentatie-tijd bij geotropie werden door mij proeven genomen, om uit te maken, in hoever de temperatuur van invloed is op het phototropisch prikkelproces.

Het was oorspronkelijk niet de bedoeling, nu reeds een voorloopige mededeeling te doen, daar alle proeven nog niet zijn afgeloopen; maar na het verschijnen van een onderzoek van TORSTEN NYBERGH [2]) over hetzelfde onderwerp, waarin resultaten gegeven worden, geheel tegengesteld aan de door mij gevondene, kwam het mij wenschelijk voor, thans reeds een mededeeling te doen.

TORSTEN NYBERGH komt tot de conclusie, dat de temperatuur geen invloed heeft op het phototropisch prikkelproces. Graphisch zou men dus den invloed der temperatuur op de phototropie, volgens zijne meening, voor kunnen stellen door een rechte lijn. De door mij voor verschillende temperaturen verkregen resultaten kunnen echter samengevat worden in een duidelijke optimum-kromme. Voordat ik op de resultaten inga, een enkel woord over de methode.

Gewerkt werd met kiemplantjes van Avena sativa, van eene lengte van ± 2,5 cm. De bakjes met kiemplantjes werden in den door RUTGERS gebruikten thermostaat bij de te onderzoeken temperatuur minstens één uur voorverwarmd, daarna in den thermostaat belicht en dan uit het toestel genomen; de kromming der plantjes had steeds bij 20° C. plaats. Gedurende het verblijf der plantjes in den thermostaat werd frissche lucht doorgezogen, overigens werd de donkere kamer, waarin alle proeven genomen zijn; zooveel mogelijk gelucht. De verwarming van den thermostaat geschiedde door electrische lampjes; gas werd in de donkere kamer niet gebrand, zoodat de lucht zooveel mogelijk zuiver was. Als lichtbron diende gas-gloeilicht, buiten de kamer opgesteld; het licht viel, bij geopend diaphragma, door een dun matglazen plaatje binnen.

Nagegaan werd, voor verschillende temperaturen, de hoeveelheid

[1]) A. A. L. RUTGERS. Zittingsverslag Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, September 1910.

A. A. L. RUTGERS. „The influence of temperature on the geotropic presentation-time." Recueil des Trav. Botan. Néerlandais. Vol. IX, 1912.

[2]) TORSTEN NYBERGH. „Studien über die Einwirkung der Temperatur auf die tropistische Reizbarkeit etiolierter Avena-Keimlinge." Berichte der deutschen Botan. Gesellschaft. Band 30, 1912.

lichtenergie, noodig om eene kromming van bepaalde sterkte te veroorzaken. Als maatstaf werd steeds eene kromming van 2 mm. genomen, d. w. z. de top van het coleoptiel was 2 mm. uit den vertikalen stand geweken.

Uitgangspunt waren proeven, bij 20° C. genomen. Daar veroorzaakte eene hoeveelheid lichtenergie van 20 M. K. S. (meterkaarsseconden) eene kromming van 2 mm. Om de hoeveelheid lichtenergie, noodig voor eene kromming van 2 mm., te vinden, werden eenige bakjes met plantjes gedurende een verschillend aantal seconden geprikkeld, na $\pm$ $1^1/_2$ uur werd nagegaan, hoeveel plantjes zich gekromd hadden. Bakjes, waarin 50 $^0/_0$ der plantjes eene kromming van 2 mm. vertoonden, dienden als maatstaf. Het product van prikkelduur en lichtsterkte gaf dan de gezochte hoeveelheid lichtenergie in M. K. S.

De proeven werden genomen van 0° tot 40° C. Boven de 40° werden geen proeven meer gedaan; na één uur voorverwarmen bij 40° moest zoo lang belicht worden en de krommingen, die ten slotte optraden, waren zoo weinig duidelijk, dat van bepalingen na langer verwarmen werd afgezien. Bij 43° C. stierven de plantjes.

Bij 0° tot 25° werden de waarnemingen om de 5° gedaan, boven 25° bleken meer bepalingen noodig te zijn.

Bij elke te onderzoeken temperatuur werd eerst één uur voorverwarmd; daarna 2 uur, 4 uur, 6 uur enz., om te zien, of een langere duur van voorverwarming van invloed was.

De resultaten der proeven zijn samengevat in onderstaande tabel, waar in de achtereenvolgende kolommen de lichtenergie in M. K. S., noodig voor eene kromming van 2 mM., aangegeven is na 1 uur, 2 uur, 4 uur enz., verwarmen, behoorende bij de temperatuur, in de eerste kolom aangegeven.

Uit de tabel blijkt duidelijk, dat het phototropisch prikkelproces afhankelijk is van de temperatuur, en dat bij hoogere temperaturen de tijdfactor in de beteekenis van Blackman van grooten invloed is.

Van 0° tot 25° heeft de duur van voorverwarming geen invloed op de hoeveelheid lichtenergie. Bij 27.5° en 30° heeft langer voorverwarmen een gunstigen invloed; d. w. z. na een langer verblijf bij die temperatuur veroorzaakt eene kleinere hoeveelheid lichtenergie dezelfde kromming als eene grootere hoeveelheid bij korter voorverwarmen. Bij 32.5° is voor het eerst de schadelijke invloed van een langeren duur van voorverwarmen te bemerken, hetgeen ook bij 35°, 37° en hooger in steeds sterker mate het geval is.

De gunstige invloed van langer voorverwarmen bij 27.5° en 30° en de ongunstige invloed van een langer verblijf bij 32.5° en 35° is

Temp.	1 uur	2 uur	4 uur	6 uur	12 uur	18 uur	24 uur	48 uur
— 2°	200	200						
0	160	160	160	160				
5	70	70	70	70				
10	52.5	52.5	52.5	52.5				
15	24.5	24.5	24.5	24.5		24.5		24.5
20	20	20	20	20		20		
25	9.5	9.5	9.5	9.5		9.5		
27.5	9.2	7.2	5.6	4.8	4	4	4	
30	8	6	4	3	2	2	2	2
31	8	8	8	8		8		
32.5	9.2	12	13.6	14.4		14.4		
35	10	15	20	22	25	26	26	26
37	40	64	80	88		92	92	
37.5	48	72	104	120		176	184	184
38	56	84	128	160		272	320	
39	120	176	240	280		400		
40	± 1600 [1]							

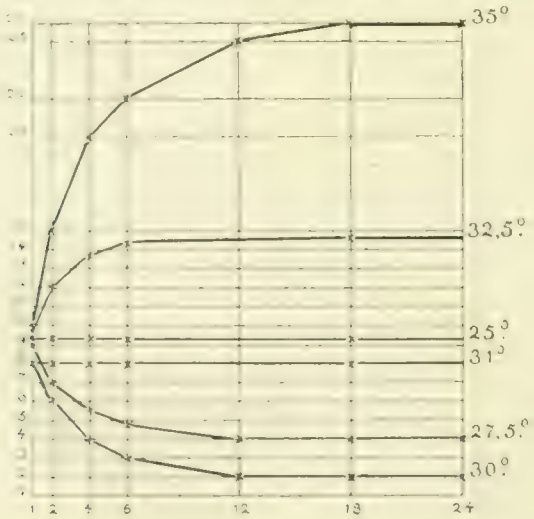


Fig. 1.

[1]) Voor de volkomen juistheid van dit getal kan ik niet instaan, met het oog op het bezwaar op de vorige bldz. genoemd.

graphisch voorgesteld in figuur 1, waar op de abscissen-as de duur van voorverwarming, op de ordinaten-as de energie in M. K. S. is afgezet.

Uit de figuur blijkt verder, dat bij 31° een overgangspunt ligt tusschen den gunstigen en ongunstigen invloed; het aantal M. K. S. is hier constant.

Figuur 2 geeft de graphische voorstelling van de energie in M. K. S., eene kromming van 2 m.m. veroorzakende, als functie van de temperatuur. Op de abscissen-as is afgezet de temperatuur, op de ordinaten-as de lichtenergie in M. K. S. Daar de teekening sterk verkleind is, zijn duidelijkshalve de lijnen voor langer voorverwarming weggelaten, slechts de lijn voor één uur voorverwarming is geteekend.

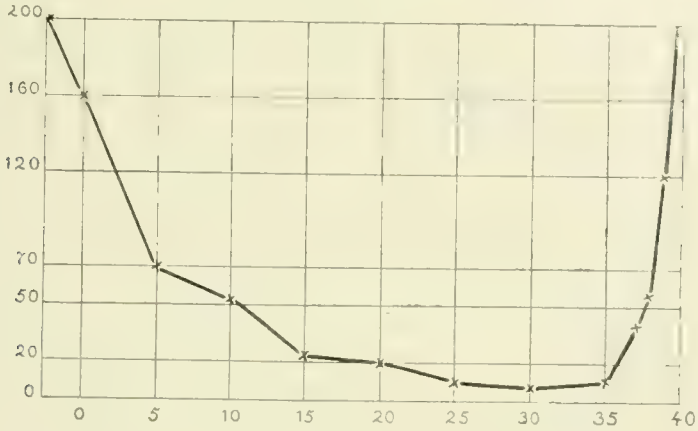


Fig. 2.

Men heeft hier te doen met eene duidelijke optimumkromme. Het optimum is 30°.

Ten slotte nog de vraag, of de regel van VAN 'T HOFF doorgaat voor de phototropie. De energie in M. K. S. neemt tot het optimum af, doordat de perceptie sneller plaats heeft. Voor de bepaling van de temperatuur-coëfficienten moet men hier dus, evenals door RUTGERS voor de geotropie gedaan is [1]), niet de verhoudingen van de gevonden hoeveelheden lichtenergie bepalen, maar de verhoudingen van de reciproke waarden ervan. Daartoe bepaalt men hier niet $\frac{K_{20}}{K_{10}}$ enz., maar $\frac{K_{10}}{K_{20}}$ enz.

Men vindt dan de volgende temperatuur-coëfficienten:

---

[1]) A. A. L. RUTGERS. Zittingsverslag 1910.

$$\frac{K_0}{K_{10}} = 3. \qquad \frac{K_{15}}{K_{25}} = 2.6.$$

$$\frac{K_5}{K_{15}} = 2.8. \qquad \frac{K_{20}}{K_{30}} = 2.5.$$

$$\frac{K_{10}}{K_{20}} = 2.6. \qquad \frac{K_{25}}{K_{35}} = 0.95.$$

De quotienten blijken tot 30° ongeveer constant te blijven en daarna sterk te dalen, in overeenstemming met hetgeen bij andere levensprocessen is waargenomen. Ik verwijs daarvoor naar de verhandeling van COHEN STUART. [1])

Strekt de waargenomen temperatuursinvloed zich alleen uit over de perceptie, of ondervindt ook de krommingstijd (reactie) den invloed der temperatuur? Bij alle proeven heeft de reactie plaats gehad bij 20° C. Natuurlijk zou het denkbaar zijn, dat zich nog eene nawerking doet gelden van de voorverwarming bij de onderzochte temperatuur. De krommings(reactie)-tijden bedroegen:

bij	0° C.	120	minuten	
,,	5° ,,	90	,,	
,,	10° ,,	90	,,	
,,	15° ,,	90	,,	
,,	20° ,,	90	,,	
,,	25° ,,	85	,,	
,,	30° ,,	85	,,	
,,	35° ,,	90	,,	na 1 tot 12 uur voorverwarmen; na langer verwarmen 120′
,,	37° ,,	90	,,	na lang verwarmen 120′
,,	38° ,,	± 100	,,	na lang verwarmen 120′
,,	39° ,,	120	,,	
,,	40° ,,	$2^1/_2$ à 3	uur.	

Onder krommings(reactie)-tijd wordt hier verstaan de tijd, die verloopt, voordat 50 % der plantjes gekromd is.

De reactie-tijd is dus vrijwel constant, met uitzondering van 0° en de hooge temperaturen. Er schijnt uit de tabel te blijken, dat, wanneer er invloed van de temperatuur, waarbij voorverwarmd werd, op de reactie plaats heeft, deze uitsluitend bij 0°, 39° en 40° en bij zeer lang voorverwarmen bij 35°, 37° en 38° bestaat. Het is dus wel waarschijnlijk te achten, dat de temperatuursinvloed speciaal op de perceptie gewerkt heeft.

Verdere theoretische beschouwingen en een literatuuroverzicht hoop ik later in eene definitieve mededeeling te geven.

Utrecht, Januari 1913. *Botanisch Laboratorium.*

[1]) C. P. COHEN STUART. „Een studie over temperatuur-coëfficienten en den regel van VAN 'T HOFF". Zittingsverslag K. Akad. v. Wet. Amsterdam, Maart 1912.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over bilineaire nulstelsels"*.

§ 1. In een *bilineair* nulstelsel heeft een willekeurig aangenomen punt e e n *nulvlak*, een willekeurig aangenomen vlak e e n *nulpunt*. De rechten, welke met een punt en zijn nulvlak incident zijn, heeten *nulstralen*. Wanneer deze een lineairen complex vormen, heeft men het bekende nulstelsel, dat een bijzonder geval is van de correlatie van twee collocale ruimten (nulstelsel van MÖBIUS). Bij alle andere nulstelsels (1,1) vullen de nulstralen de geheele stralenruimte; het getal, dat aanwijst hoe vaak een willekeurig gekozen rechte nulstraal is, duiden wij, in navolging van R. STURM, door γ aan.

Wij zullen nu vooreerst onderstellen dat $\gamma = 1$ is, dus de nulstelsels onderzoeken, die wij *trilineair* kunnen noemen, en door (1,1,1) zullen aanduiden.

§ 2. Als een vlak φ wentelt om een rechte l, dan doorloopt zijn nulpunt F een kegelsnede $(l)^2$; want er is, wegens $\gamma = 1$, e e n stand van φ, waarbij F op l ligt.

De nulpunten van de vlakken, welke door een punt P gaan, liggen op een quadratisch oppervlak $(P)^2$; dit bevat natuurlijk het punt P en, wegens $\gamma = 1$, op een willekeurige rechte door P nog een tweede punt.

Het nulvlak van P is blijkbaar raakvlak van $(P)^2$ en snijdt $(P)^2$ volgens twee rechten g,g'. Elk punt F van g of g' is nulpunt van een vlak φ, dat door F, maar tevens door P, gaat. Deze rechten zijn derhalve *singulier*, immers zij zijn nulstralen van ∞^1 waaiers (F,φ).

De singuliere rechten van een (1,1,1) *vormen dus een congruentie* (2,2).

De overige rechten van (P^2) zijn hierdoor gekenmerkt, dat de nulvlakken van hun punten in P samenkomen; anders gezegd, P is de top van den quadratischen kegel, welken zij omhullen.

§ 3. Twee oppervlakken $(P_1)^2$ en $(P_2)^2$ hebben vooreerst de kegelsnede $(l)^2$ gemeen, welke bij $l = P_1P_2$ behoort. Elk der overige gemeenschappelijke punten S is *singulier*, omdat het twee, dus ∞^1, nulvlakken draagt. Deze punten vormen een *kegelsnede* σ^2, die $(l)^2$ in twee punten snijdt.

De oppervlakken (P) behoorende bij de punten van l vormen een bundel; het exemplaar dat door eenig punt F gaat, wordt aangewezen door het snijpunt van l met het nulvlak van F. De nulvlakken

van een punt S vormen blijkbaar een bundel, waarvan de as door s^* worde aangewezen.

Daar σ^2 twee punten van $(l)^2$ bevat, draagt l twee nulvlakken waarvan de nulpunten op σ^2 liggen; hieruit volgt, dat de assen s^* een *quadratische regelschaar* vormen.

Het duale standpunt innemende vinden wij dat er een *quadratisch kegelvlak* Σ_2 zal zijn, waarvan elk raakvlak *singulier* is, en ∞^1 nulpunten bevat, die op een rechte s_* liggen; deze rechten vormen een *tweede quadratische regelschaar*.

§ 4. Wij beschouwen nu drie oppervlakken (P). Daar elke vlakkenbundel (s^*) een nulvlak door P_3 zendt, gaat ook $(P_3)^2$ door σ^2. Tot de snijpunten van $(P_3)^2$ met de kegelsnede $(l_{12})^2$ behooren vooreerst de beide punten, welke deze met σ^2 gemeen heeft. Van de overige twee snijpunten is het eene het nulpunt van het vlak $P_1P_2P_3$; het andere, dat wij door T zullen aanduiden, ligt op drie nulvlakken, die, wegens de willekeurige keuze der punten P, niet door een rechte gaan; hieruit volgt dat T ∞^2 nulvlakken draagt, dus *hoofdpunt* is.

Alle oppervlakken (P) zijn blijkbaar vereenigd tot een *complex*, waarvan alle exemplaren de *singuliere kegelsnede* σ^2 en het *hoofdpunt* T gemeen hebben. De complex is lineair, want door eenig drietal punten F_k gaat het oppervlak behoorende bij het snijpunt der nulvlakken φ_1, φ_2, φ_3.

De *top* van den *singulieren kegel* Σ_2 draagt ∞^1 *singuliere nulvlakken* σ, die niet door een rechte gaan; hieruit mag afgeleid worden, dat hij met het *hoofdpunt* T samenvalt.

Analoog is het *vlak* τ der *singuliere kegelsnede* σ^2 *hoofdvlak* van het nulstelsel.

Beschouwen wij het vlak door T en een der assen s^*; het heeft tot nulpunt het singuliere punt S, dat op s^* ligt, maar tevens het hoofdpunt T; het is derhalve singulier, en zijn nulpunten liggen op de rechte $s_* = TS$. De *regelschaar* s_* is dus *conisch* en bestaat uit de *ribben* van den kegel, welke de singuliere kegelsnede σ^2 uit T projecteert.

Analoog vormen de *assen* s^* het *raaklijnenstelsel* van een in het hoofdvlak τ gelegen *kegelsnede*.

§ 5. De kegelsneden $(l)^2$ vormen een stelsel ∞^4, dat op de stralenruimte kan afgebeeld worden. Immers, door twee willekeurig gekozen punten F_1, F_2 gaat *een* $(l)^2$, welke geheel aangewezen wordt door de snijlijn der nulvlakken φ_1, φ_2.

Ook de kegelvlakken $[l]_2$, waarvan ieder omhuld wordt door de nulvlakken der punten van een rechte l, vormen een stelsel ∞^4; elk exemplaar kan bepaald worden door twee vlakken q_1, q_2, waarvan de nulpunten dan de overeenkomstige rechte l aanwijzen.

Als l in een singulier nulvlak σ ligt, dan ontaardt $(l)^2$ in de rechte s_*, welke de nulpunten van σ draagt, en een tweede rechte l'. Deze moet s_* snijden; dus kan het hoofdpunt T, dat ook als nulpunt van σ is te beschouwen, niet b u i t e n s_* liggen. Hieruit volgt opnieuw, dat de regelschaar (s_*) conisch is.

Wanneer l door den top van Σ_2 gaat, dus twee singuliere vlakken draagt, dan ontaardt $(l)^2$ in twee elkaar snijdende rechten; hun snijpunt moet natuurlijk met den top van Σ_2 samenvallen. Hierdoor wordt bevestigd, dat die top tevens het hoofdpunt T is; immers, voor alle andere door l gelegde vlakken moet het nulpunt in dien top liggen.

§ 6. Een bijzonder t r i l i n e a i r nulstelsel wordt bepaald door de raakvlakken van een bundel quadratische oppervlakken Φ^2 welke elkaar langs een kegelsnede σ^2 aanraken [1]), waar dan het raakpunt als nulpunt dienst doet.

Wordt de bundel voorgesteld door

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \lambda x_4^2 = 0 \text{ [2])}$$

dan heeft het raakvlak in (y) tot vergelijking

$$y_1 x_1 + y_2 x_2 + y_3 x_3 + \lambda y_4 x_4 = 0,$$

terwijl λ bepaald is door

$$y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \lambda y_4^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

voor zijn coördinaten (η) heeft men dus

$$\eta_1 : y_1 = \eta_2 : y_2 = \eta_3 : y_3 = \eta_4 : \lambda y_4 , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

of

$$\eta_1 : y_1 y_4 = \eta_2 : y_2 y_4 = \eta_3 : y_3 y_4 = \eta_4 : -(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2) \quad . \quad (3)$$

Uit (1) en (2) vindt men

$$\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \frac{\eta_4^2}{\lambda} = 0,$$

en daarna

$$y_1 : \eta_1 \eta_4 = y_2 : \eta_2 \eta_4 = y_3 : \eta_3 \eta_4 = y_4 : -(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) \quad . \quad (4)$$

Uit (4) blijkt, dat elk vlak slechts e e n nulpunt heeft.

---

[1]) Als de basis van den bundel een biquadratische ruimtekromme is, heeft men een nulstelsel (1, 3, 2). Dit is uitvoerig behandeld door Dr. J. Wolff (Ueber ein Nullsystem quadratischer Flächen, Nieuw Archief voor Wiskunde 1911, deel IX, bl. 85).

[2]) Eventucele coefficienten worden in de definitie der coördinaten opgenomen.

Als het nulvlak (η) door het vaste punt $P(z_k)$ gaat, is $\Sigma z_k \eta_k = 0$, dus heeft $(P)^2$ tot vergelijking

$$z_1 y_1 y_4 + z_2 y_2 y_4 + z_3 y_3 y_4 = z_4 (y_1^2 + y_2^2 + y_3^2) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De doorsnede van dit oppervlak met het analoge, bij het punt $Q(w_k)$ behoorende, oppervlak bestaat uit de singuliere kegelsnede

$$y_4^2 = 0, \qquad y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 = 0$$

en een tweede kegelsnede, gelegen in het vlak

$$(z_1 w_4 - z_4 w_1)\, y_1 + (z_2 w_4 - z_4 w_2)\, y_2 + (z_3 w_4 - z_4 w_3)\, y_3 = 0.$$

Deze bevat de nulpunten der vlakken welke door PQ gaan. Hieruit blijkt dat $\gamma = 1$ is.[1])

Alle oppervlakken $(P)^2$ gaan door het hoofdpunt $y_1 = y_2 = y_3 = 0$. Dit is, wat te verwachten was, de top van den quadratischen kegel, welke alle exemplaren van den bundel (Φ^2) langs σ^2 aanraakt.

De nulvlakken (η) der punten (y) van het vlak ζ omhullen het quadratische oppervlak

$$\zeta_1 \eta_1 \eta_4 + \zeta_2 \eta_2 \eta_4 + \zeta_3 \eta_3 \eta_4 = \zeta_4 (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2).$$

Dit behoort tot een stelsel ∞^3, waarvan alle exemplaren raken aan $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = 0$ $(x_4 = 0)$ en aan den quadratischen kegel, welke tot tangentiale vergelijkingen heeft $\eta_4 = 0$, $\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 = 0$, dus ook voorgesteld wordt door $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 0$. Hiermee wordt bevestigd, dat het vlak van σ^2 hoofdvlak is en de gemeenschappelijke omhullingskegel der oppervlakken Φ^2 alle singuliere nulvlakken raakt.

Als men σ^2 door den imaginairen bolcirkel vervangt, dan ontstaat het metrische nulstelsel waarin elk vlak tot nulpunt heeft het voetpunt der loodlijn uit het vaste punt T.

Ook op de volgende wijs komt men tot een trilineair nulstelsel. Gegeven zij de kegelsnede σ^2 en het punt T. Aan elk punt Y voegt men als nulvlak toe het poolvlak van TY met betrekking tot den kegel, die σ^2 uit Y projecteert.

Neemt men O_4 in T en wijst σ^2 aan door

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 0, \qquad x_4 = 0,$$

dan heeft het nulvlak van Y tot vergelijking

$$y_4 (y_1 x_1 + y_2 x_2 + y_3 x_3) = (y_1^2 + y_2^2 + y_3^2)\, x_4.$$

Voor zijn coördinaten η_i heeft men dus

$$\eta_1 : y_1 y_4 = \eta_2 : y_2 y_4 = \eta_3 : y_3 y_4 = \eta_4 : -(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2).$$

Daar deze betrekkingen identiek zijn met (3) verschilt dit nulstelsel niet van het boven beschouwde.

---

[1]) Dit blijkt trouwens ook uit de beschouwing van de involutie welke de bundel $(\Phi)^2$ op PQ bepaalt; een der coïncidenties ligt in het vlak der kegelsnede σ^2, de andere is raakpunt met een der quadratische oppervlakken.

§ 7. Wij zullen nu *bilineaire nulstelsels* beschouwen, waarvoor $\gamma=2$ is.

De nulpunten der vlakken van een bundel met as l liggen thans op een *kubische ruimtekromme* $(l)^3$, welke l tweemaal snijdt.

Analoog vormen de nulvlakken der punten van een rechte l een vlakkenstelsel met index 3 (torsus der derde klasse), osculeeren dus een kubische ruimtekromme.

De nulpunten der vlakken, welke door een punt P kunnen gelegd worden, vormen een *kubisch oppervlak* $(P)^3$.

Twee oppervlakken $(P)^3$ en $(Q)^3$ hebben de kromme $(l)^3$ gemeen, welke door $l = PQ$ bepaald wordt. Zij zullen in het algemeen nog een *ruimtekromme van den zesden graad* σ^6 gemeen hebben. Deze snijdt $(l)^3$ dan in *acht* punten en is de meetkundige plaats van *singuliere nulpunten*, welke ieder een bundel nulvlakken dragen. (Als zij een kegel omhulden zou σ^6 veelvoudige kromme op $(P)^3$ zijn, wat onmogelijk is, zoolang de doorsnede van $(P)^3$ en $(Q)^3$ slechts uit *twee* deelen bestaat).

De assen s^* der bundels van nulvlakken door de punten S van σ^6 vormen een *regelschaar van den achtsten graad*; immers de snijpunten van σ^6 en $(l)^3$ bepalen acht nulvlakken door l, welke ieder een punt S tot nulpunt hebben, dus een as s^* bevatten.

De oppervlakken $(P)^3$, $(Q)^3$ en $(R)^3$ hebben de singuliere kromme σ^6 gemeen en buiten deze nog slechts e e n punt: het nulpunt van het vlak PQR. Want $(R)^3$ ontmoet de kromme $(l)^3$, welke bij $l = PQ$ behoort, in acht punten van σ^6; het negende snijpunt is het bedoelde nulpunt.

Blijkbaar is σ^6 basiskromme van den lineairen complex der oppervlakken $(P)^3$.

§ 8. Een b i j z o n d e r n u l s t e l s e l (1, 1, 2) wordt aldus verkregen.

Wij beschouwen twee paren kruisende rechten a, a' en b, b'. Aan elk punt F voegen wij toe het vlak q der transversalen t en u welke men door F over a, a' en b, b' kan trekken.

De hyperboloïden (laa') en (lbb') hebben een kromme $(l)^3$ gemeen, waarvan l koorde is. Men heeft dus inderdaad $\gamma = 2$. Ook a,a', b,b' zijn koorden van (l^3).

De *singuliere kromme* σ^6 wordt hier vertegenwoordigd door de rechten a,a', b,b' en hun *quadrisecanten* q, q'. De singuliere figuur heeft acht punten met $(l)^3$ gemeen.

Voor een punt S van a is u een bepaalde rechte, terwijl men voor t elken straal van den waaier (Sa') kan nemen. De nulvlakken van S vormen dus een bundel met as u. Bijgevolg wordt de *regelschaar* (s^*) hier vervangen door de *vier quadratische regelscharen*

welke achtereenvolgens tot richtlijnen hebben de drietallen $\bar{a},b,b'$; a',b,b'; b,a,a'; b',a,a'.

Voor elk punt van q vallen de transversalen t en u samen; evenzoo voor elk vlak door q'. De rechten q,q' zijn dus niet slechts meetkundige plaatsen van *singuliere punten*, maar tevens van *singuliere vlakken*. Daar dit ook het geval is met de rechten a,a', b,b', zijn bij dit nulstelsel de beide duaal verwante singuliere figuren vereenigd.

§ 9. Wordt l door a in het punt A gesneden, dan bestaat de meetkundige plaats $(l)^3$ uit een kegelsnede $(l)^2$ en een rechte u. De laatste bevat de nulpunten van het singuliere vlak (la); de kegelsnede ligt in het vlak (Aa') en gaat door A, omdat dit punt het nulpunt is van het vlak dat l verbindt met de transversaal u_0 welke door A kan gelegd worden.

Wordt l door q gesneden, dan wordt $(l)^3$ vervangen door het samenstel van q en een $(l)^2$. De rechten l, welke kegelsneden $(l)^2$ bepalen, vormen *zes speciale lineaire complexen* (stralenbossen); er zijn dus ∞^3 figuren $(l)^2$.

Als l op q en q' rust, dan hebben de hyperboloïden (laa') en (lbb') de rechten q,q', dus nog een vierde rechte l' gemeen, welke, evenals l, op q,q' rust. De betrekking tusschen l en l' is van wederkeerigen aard; ieder van hen bevat de nulpunten der vlakken welke men door de andere kan leggen; hierbij wordt afgezien van de vlakken die q of q' bevatten.

Als l op a en b rust, dan bestaat $(l)^3$ uit een rechte u in het vlak (al), een rechte t in het vlak (bl) en een rechte l', welke t en u snijdt; deze bevat de nulpunten der overige vlakken door l.

Neemt men voor l een transversaal t, dan wordt $(l)^3$ vertegenwoordigd door de rechten u en u' der vlakken (al), $(a'l)$, en door t zelf. Deze rechte bevat blijkbaar de nulpunten der overige vlakken door t; zij is dus *singulier*.

Hieruit volgt dat het oppervlak $(P)^3$ de transversalen t en u bevat welke men door P kan leggen; derhalve is het nulvlak van P een drievoudig raakvlak. De derde in dat vlak gelegen rechte van $(P)_2$ heeft de eigenschap dat de nulvlakken van haar punten een kubischen kegel omhullen, die P tot top heeft.

Wanneer a, a', b, b' een scheeve vierzijde vormen, dan raakt elk nulvlak aan een der quadratische oppervlakken van den bundel, welke die vier rechten tot basis heeft. De oppervlakken (P) hebben dan dubbelpunten in de toppen van het viervlak dat de rechten a, a', b, b', q, q' tot ribben heeft.

§ 10. Wij zullen nog een a n d e r n u l s t e l s e l (1, 1, 2) beschouwen, waarvoor de singuliere kromme ontaardt.

Zij gegeven de kegelsnede σ^2 in het vlak τ en het paar kruisende rechten a, a'. Door F trekken wij de transversaal t over a, a', en voegen het poolvlak van t met betrekking tot den kegel (F, σ^2) als nulvlak aan F toe.

Als het vlak τ door het vlak φ in d wordt gesneden en D de pool is van d t.o.v. σ^2, dan bepaalt de door D getrokken transversaal t op φ het nulpunt F.

Laat men nu φ om l wentelen, dan beschrijft d een waaier om den doorgang R van l als top, dus D een rechte r. Maar dan doorloopt t een quadratische regelschaar, die a, a', r tot richtlijnen heeft en projectief is met den vlakkenbundel (φ). Bijgevolg beschrijft het nulpunt F een kubische kromme $(l)^3$, die dan l tot koorde moet hebben. De steunpunten dier koorde liggen op de regelschaar.

Elk punt A van de rechte a is *singulier*. De transversaal t beschrijft een waaier in het vlak (Aa'), haar doorgang D met het vlak τ een rechte e, welke den doorgang A_0' van a' bevat. Dus wentelt de poollijn d om een punt E (pool van e); het nulvlak van A beschrijft derhalve een bundel met ~~as~~ AE.

Laat men nu A de rechte a doorloopen, dan blijft e door A'_0 gaan, zoodat E de poollijn van A'_0 beschrijft. De assen der bundels van nulvlakken behoorende bij de singuliere punten A vormen dus een *quadratische regelschaar*. Een tweede regelschaar bevat de assen der bundels behoorende bij de op a gelegen singuliere punten A'.

Ook de *kegelsnede* σ^2 is *singulier*. Elk op haar gelegen punt S heeft tot nulvlakken alle vlakken welke σ^2 in S aanraken.

Alle oppervlakken $(P)^3$ hebben nu de singuliere lijnen σ^2, a en a' gemeen, maar dan ook de rechte s welke de doorgangen A_0 en A_0' van a en a' verbindt, en twee punten S_1, S_2 van σ^2 bevat.

Voor elk punt van s ontaardt de kegel, die σ^2 projecteert, in het dubbel gelegde vlak τ; het nulvlak is derhalve onbepaald, wat dan verklaart, waarom s op elk oppervlak $(P)^3$ moet liggen.

Het vlak τ is trouwens *hoofdvlak*; immers voor elk punt van τ dat niet op s of σ^2 ligt, valt het nulvlak, als poolvlak van een n i e t in τ gelegen rechte t, met τ samen.

In verband hiermee bevat de kubische torsus der nulvlakken van de op l gelegen punten steeds het vlak τ, en is τ gemeenschappelijk raakvlak van alle oppervlakken der derde klasse, die elk omhuld worden door de nulvlakken der punten van een vlak.

Zal een v l a k *singulier* zijn, dan moet zijn doorgang d samenvallen met de pool D, dus raaklijn wezen aan σ^2. In dat geval is t trans-

versaal van a, a', σ^2 en elk van haar punten is als nulpunt te beschouwen. De meetkundige plaats dezer transversalen, is een *biquadratisch regelvlak* $[t]^4$, waarop a en a' dubbele richtlijnen zijn, terwijl de boven aangewezen rechte s dubbele beschrijvende lijn is.

Het pooloppervlak van een willekeurig punt P met betrekking tot $[t]^4$ heeft met σ^2 zes punten gemeen; de raakvlakken aan $[t]^4$ in die punten zijn *singuliere nulvlakken*. Deze omhullen derhalve een *torsus van de zesde klasse*.

§ 11. In het zooeven beschouwde nulstelsel vormen de transversalen t een bilineaire congruentie. Vervangt men deze door een *congruentie* $(1,n)$ dan ontstaat een *nulstelsel* $(1,1,n+1)$ [1]. Laat men weer een vlak q om een rechte l wentelen, zoodat zijn doorgang d in τ een waaier, de pool D een rechte r doorloopt, dan beschrijft de op r rustende straal t een regelschaar van den graad $(n+1)$. Het nulpunt van q komt dus $(n+1)$ maal op l $(\gamma = n+1)$ en beschrijft een kromme $(l)^{n+2}$.

Zij de congruentie $(1,n)$ bepaald door de richtkromme α^n en de richtlijn a (die dan $(n-1)$ punten met α^n gemeen moet hebben).

Elk punt van α^n is *singulier*, en draagt een bundel nulvlakken (zie § 10). Uit een punt van a wordt α^n geprojecteerd door een kegel van den graad n met $(n-1)$-voudige ribbe a. Met den doorgang van dien kegel, als meetkundige plaats van D, komt een kromme van de klasse n overeen, die omhuld wordt door den doorgang d van het nulvlak q. Derhalve draagt elk punt A der rechte a een ∞^1 stelsel van *nulvlakken*, welke een *kegel van de klasse n* omhullen. Dus is a op het oppervlak $(P)^{n+2}$ een n-voudige kromme.

Elk punt der *singuliere kegelsnede* σ^2 draagt ook hier een bundel nulvlakken, waarvan de as raaklijn aan σ^2 is.

De doorsnede van twee oppervlakken $(P)^{n+2}$ bestaat uit een kromme $(l)^{n+2}$, de krommen α^n en σ^2, de rechte a, (welke n^2 maal in rekening is te brengen) en uit de n in τ gelegen congruentiestralen. Deze hebben (evenals in § 10 de rechte s) de eigenschap dat voor elk van hun punten het nulvlak onbepaald wordt.

De *singuliere nulvlakken* raken in punten van σ^2 aan het regelvlak $[t]^{2n+2}$ dat σ^2, α^n, a tot richtlijnen en in τ n dubbele beschrijvenden bezit. Het poolvlak van P snijdt σ^2 in $2(2n+1)$ punten, die elk een singulier nulvlak dragen; dus omhullen de *singuliere nulvlakken* een *torsus* van de *klasse* $(4n+2)$.

Het is duidelijk dat τ weer *hoofdvlak* zal zijn.

[1]) Voor $n = 0$ vindt men het nulstelsel van § 6, voor $n = 1$ dat van § 10 terug.

De bisecanten van een kubische ruimtekromme α^3 bepalen, op analoge wijs, een *nulstelsel* (1, 1, 4). Hier is elk punt S der singuliere kromme α^3 de top van een quadratischen kegel, die door de nulvlakken van S wordt omhuld.

Twee oppervlakken $(P)^5$ hebben nu de viermaal in rekening te brengen singuliere kromme α^3, de singuliere kegelsnede σ^2, een kromme $(l)^5$ en ten slotte de drie in τ gelegen koorden van α^3 gemeen.

§ 12. Door de beschouwingen van § 11 is het bestaan van bilineaire nulstelsels, met $\gamma > 2$, bewezen.

Wij zullen nu aantoonen dat bij een nulstelsel $(1, 1, \gamma)$ waar $\gamma > 2$ is, de meetkundige plaats der singuliere punten *niet een enkele kromme* kan zijn.

De kromme $(l)^{\gamma+1}$, welke de nulpunten der vlakken door l bevat, is blijkbaar rationaal, want l is γ-voudige snijlijn. De nulpunten der vlakken door P liggen op een oppervlak $(P)^{\gamma+1}$, dat in P wordt geraakt door het nulvlak van P.

De oppervlakken $(P)^{\gamma+1}$ en $(Q)^{\gamma+1}$ hebben een kromme $(l)^{\gamma+1}$ gemeen. Wij onderstellen nu, dat zij elkaar verder doorsnijden in een kromme σ van den graad $\gamma(\gamma+1)$.

Ter bepaling van het aantal snijpunten der krommen (l) en σ zoeken wij eerst het aantal H der transversalen die door het willekeurig gekozen punt O over (l) en σ kunnen getrokken worden.

Daarvoor geldt de bekende vergelijking

$$m(\mu - 1)(\nu - 1) = 2h + H,$$

waar μ, ν den graad der beide oppervlakken, m den graad van de eerste kromme, h het aantal van haar schijnbare dubbelpunten aanwijst.

Hier is $\mu = \nu = m = \gamma + 1$, $2h = \gamma(\gamma - 1)$, want (l) is rationaal. Men heeft dus $H = \gamma(\gamma^2 + 1)$.

De bedoelde transversalen zijn gemeenschappelijke ribben der kegels, welke (l) en σ uit O projecteeren; de overige gemeenschappelijke ribben gaan door de snijpunten der beide krommen.

Voor het aantal dier snijpunten vindt men dus $\gamma(\gamma+1)^2 - \gamma(\gamma^2+1) = 2\gamma^2$.

Het oppervlak $(R)^{\gamma+1}$ heeft nu met (l) buiten de $2\gamma^2$ op σ gelegen punten en het nulpunt van het vlak PQR, nog $\gamma(2-\gamma)$ punten gemeen, wat slechts mogelijk is voor $\gamma = 1$ of 2.

Wij mogen hieruit afleiden, dat voor $\gamma > 2$ de *singuliere punten* minstens over *twee* krommen zullen verdeeld zijn.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES spreekt over: „*Vlakke lineaire nulstelsels.*"

§ 1. Onder een vlak *nulstelsel* (α, β) zullen wij verstaan een reciproke verwantschap tusschen de punten en de stralen van een vlak, waarbij aan elk *punt* F worden toegevoegd α *nulstralen* f door dat punt, aan elken *straal* β op hem gelegen *nulpunten* F.

Wij beperken ons tot het geval $\alpha = 1$, waarin elk punt F slechts e e n nulstraal draagt (*lineair nulstelsel*); zij k het tweede kenmerkende getal.

Laat men de rechte f om een punt P wentelen, dan beschrijven haar k nulpunten een kromme van den graad $(k+1)$, welke door P gaat en daar den nulstraal van P aanraakt; wij duiden haar door $(P)^{k+1}$ aan.

De krommen $(P)^{k+1}$ en $(Q)^{k+1}$ hebben de k nulpunten van PQ gemeen; de overige $(k+1)^2 - k$ snijpunten dragen ieder een straal door P en een daarvan verschillenden straal door Q, dus een bundel nulstralen; zij zijn dus singuliere punten.

Een *nulstelsel* $(1, k)$ heeft dus $(k^2 + k + 1)$ *singuliere punten*.

Alle krommen $(P)^{k+1}$ vormen een net met $(k^2 + k + 1)$ basispunten; door de willekeurig aangenomen punten X, Y gaat de kromme, die bepaald is door het snijpunt der nulstralen x, y.

Een bundel van krommen q^n met n^2 basispunten bepaalt een lineair nulstelsel, waarin aan elk punt F is toegevoegd de rechte f welke de door F gelegde kromme aanraakt. Een willekeurige rechte f wordt door den bundel in de groepen van een involutie gesneden; daar deze $2(n-1)$ dubbelpunten heeft, is $k = 2(n-1)$. Dit nulstelsel heeft $(4n^2 - 6n + 3)$ singuliere punten. Daartoe behooren de n^2 basispunten, welke immers elk op ∞^1 raaklijnen liggen; de overige moeten dubbelpunten van krommen q^n zijn. Wij vinden hiermee de bekende eigenschap terug, volgens welke in een bundel (q^n) in het algemeen $3(n-1)^2$ krommen een *dubbelpunt* bezitten.

§ 2. Het *bilineaire nulstelsel* (1,1) heeft drie singuliere punten A, B, C. De rechte AB heeft A en B tot nulpunten, draagt dus ∞^1 nulpunten. De zijden a, b, c zijn derhalve *singuliere rechten*.

Als F een rechte l beschrijft, omhult f een kegelsnede, die a, b, c en l (de laatste in haar nulpunt) aanraakt.

De kegelsnede $(P)^2$ ontaardt als P op een singuliere rechte ligt. Neemt men P op a, dan liggen de nulpunten der overige door P gelegde stralen op de rechte PA.

Zij nu f een rechte, die a, b, c in A', B', C' snijdt, en F tot nul-

punt heeft. Als f om A' wentelt, dan doorloopt F een rechte door A; daarbij houdt de dubbelverhouding $(A'\,B'\,C'\,F)$ dezelfde waarde σ. Laat men f om B' wentelen, dan beschrijft F een rechte door B, en $(A'\,B'\,C'F)$ is weer gelijk aan σ. Hieruit volgt, dat die dubbelverhouding voor alle stralen dezelfde waarde heeft, dus kenmerkend is voor het nulstelsel. Volgens een bekende eigenschap is nu ook $F(A\,B\,C\,f) = \sigma$.

Elk nulstelsel (1,1) *bestaat dus uit de paren* (F, f) *welke, ten opzichte van den singulieren driehoek* ABC, *door de betrekking* $F(ABCf = const.$ *zijn verbonden.*

R. Sturm toont in zijn „*Lehre von den geometrischen Verwandtschaften*" (IV, 461) aan, dat deze constructie een (1,1) levert; het schijnt hem ontgaan te zijn dat men zoodoende *alle* (1,1) kan verkrijgen.

Elke bundelschaar bepaalt door haar raaklijnen een (1,1). Singulier zijn dan de punten A, B, waar de kegelsneden elkaar aanraken, en het snijpunt C der raaklijnen welke zij in die punten gemeen hebben.

Is in een collineatie, met de coïncidenties A, B, C, aan het punt F het punt F' toegevoegd, dan heeft de rechte $f = FF'$ het punt F tot nulpunt in een bilineair nulstelsel [1]).

§ 3. Uit een gegeven lineair nulstelsel (F, f) ontstaat een nieuw lineair nulstelsel (F, f^*), wanneer men f vervangt door de rechte f^*, welke haar in F loodrecht snijdt. Bij deze constructie zijn f en f^* harmonisch met betrekking tot het absolute puntenpaar. Onder *harmonische transformatie* zullen wij nu verstaan de vervorming van een nulstelsel, waarbij f en f^* harmonisch worden gescheiden door de raaklijnen uit F naar een vaste kromme der tweede klasse, q^2.

Als F op q^2 ligt, gaat f over in de rechte f^*, die q^2 in F aanraakt; raakt f in F_0 aan q^2, dan kan men voor f^* *elken* straal door F_0 nemen; dus wordt F_0 een *singulier punt* van het nieuwe nulstelsel $(1, k^*)$. Daar elk singulier punt van $(1, k)$ singulier blijft, zal k^* grooter moeten zijn dan k.

Om k^* te kunnen bepalen, bedenken wij dat alle stralen f, welke door onze transformatie in een bepaalden straal f^* worden omgezet, door de pool P^* van f^* zullen gaan. De nulpunten van f^* liggen bijgevolg op de kromme $(P^*)^{k+1}$, welke het nulstelsel $(1, k)$ aan P^* toevoegt.

Dus wordt een $(1, k)$ *door de harmonische transformatie in een* $(1, k+1)$ *omgezet.*

[1]) Uit $y_k = c_k x_k$, $\sum_3 \xi_k x_k = 0$, $\sum_3 \xi_k y_k = 0$ volgt $\sigma\xi_1 = (c_2 - c_3)\, x_2 x_3$ enz. of ook $\sigma\xi_1 x_1 = c_2 - c_3$ enz.

In verband met het bovenstaande vinden wij nu, dat $(1, k+1)$ op q^2 $2(k+1)$ *singuliere punten* moet bezitten. Dit kan aldus worden bevestigd. Zij G het tweede snijpunt van q^2 met den straal f, welke een nulpunt F op q^2 bezit. De kromme $(G)^{k+1}$ snijdt q^2, buiten G om, in $(2k+1)$ punten F. In elke der $2(k+1)$ coïncidenties der verwantschap (F, G) raakt f aan q^2, zoodat men voor f^* elken straal door F kan nemen; F is dan singulier.

Bij herhaling der transformatie moet uit (F, f^*) het oorspronkelijke nulstelsel $(1, k)$ teruggevonden worden. De nulpunten van f liggen op de kromme $(P)^{k+2}$, welke het nulstelsel $(1, k+1)$ aan de pool P van f toevoegt. Op deze kromme liggen de raakpunten der raaklijnen uit P naar q^2; deze zijn nulpunten van f in het bijzondere nulstelsel (0,2) der waaiers welke hun centrum op q^2 hebben. Dus wordt het nulstelsel $(1, k+1)$ omgezet in het samenstel van $(1, k)$ en een (0,2) welke uitsluitend singuliere punten (de punten van q^2) bezit.

Is a een singuliere rechte van een nulstelsel $(1, k)$, dan zal door harmonische transformatie met betrekking tot een op a gelegen puntenpaar weer een $(1, k)$ ontstaan. Immers nu ligt de pool P^* van een straal f^* op a, zoodat de meetkundige plaats $(P^*)^{k+1}$ is samengesteld uit a en een kromme welke f^* in k nulpunten F^* snijdt. [1])

§ 4. Bij een nulstelsel $(1, 2)$ vormen de krommen $(P)^3$ een net met 7 basispunten. *Elk net van kubische krommen met 7 basispunten bepaalt een nulstelsel* $(1, 2)$, waarin een rechte f tot nulpunten heeft twee basispunten van een tot het net behoorenden bundel. Immers, de krommen van het net snijden f in de drietallen van een kubische involutie van den tweeden rang, waarvan het neutrale paar tot ∞^1 drietallen behoort, dus uit twee basispunten van een bundel bestaat.

Daar de basispunten van het net geheel willekeurig kunnen aangenomen worden, heeft de singuliere figuur geen bijzondere kenmerken. Zoodra drie singuliere punten collineair zijn, is de door hen gelegde rechte singulier, omdat ze drie — en dan oneindig vele — nulpunten heeft.

Ofschoon alle $(1, 2)$ door netten van kubische krommen kunnen bepaald worden, is het niet overbodig op enkele nulstelsels $(1, 2)$ te wijzen, die men langs anderen weg kan verkrijgen.

Wanneer de punten F_1 en F_2 aan elkaar zijn toegevoegd in een involutorische quadratische verwantschap (quadratische involutie) dan kunnen zij als nulpunten beschouwd worden van hun verbindingslijn

[1]) Zoo gaat het nulstelsel $(1, 1)$ der raaklijnen van een bundelschaar door transformatie met betrekking tot het absolute puntenpaar over in het nulstelsel $(1, 1)$ der normalen

f. Elke rechte wordt dan in haar nulpunten gesneden door de kegelsnede, waarin zij door de verwantschap wordt omgezet. De singuliere figuur bevat de vier coincidenties en de drie fundamentaalpunten der verwantschap, bestaat dus uit de hoekpunten en nevenhoekpunten van een volledigen vierhoek, waarvan de *zes* zijden *singuliere rechten* zijn.

Dezelfde singuliere figuur vindt men bij het nulstelsel, waar elke rechte f tot nulpunten heeft haar raakpunten met twee kegelsneden van een bundel.

Een ander nulstelsel (1,2) wordt bepaald door den bundel van kubische krommen, die in de collineaire punten B_1, B_2, B_3 buigpunten met gemeenschappelijke raaklijnen b_1, b_2, b_3 bezitten. De kubische involutie, welke deze bundel op de rechte f insnijdt, heeft een drievoudig punt op de drievoudige rechte $b_0 = B_1 B_2 B_3$; dus wordt f slechts door twee krommen aangeraakt. Neemt men hun raakpunten tot nulpunten van f, dan ontstaat een (1,2). Van de singuliere punten liggen drie in de dubbelpunten der driezijde $b_1 b_2 b_3$, drie in de basispunten B_1, B_2, B_3; het zevende is dubbelpunt van een niet ontaarde kubische kromme. Er zijn blijkbaar *vier singuliere rechten.*

Past men de harmonische transformatie toe op een nulstelsel (1,1) met singulieren driehoek ABC, en laat daarbij de kegelsnede q^2 in A', B', C' raken aan de singuliere rechten a, b, c dan verkrijgt men een nulstelsel (1,2), waarvan A, B, C, A', B', C' singuliere punten zijn, terwijl het zevende (dat op q^2 ligt) door een lineaire constructie kan bepaald worden. Hier zijn a, b, c *singuliere rechten.*

§ 5. Bij elk nulstelsel $(1, k)$ vormen de krommen $(P)^{k+1}$ een net, dat de singuliere punten tot basispunten heeft. Op een rechte f wordt nu een involutie van den graad $(k+1)$ en den tweeden rang bepaald, welke een uit de k nulpunten F gevormde neutrale groep bezit. Voor $k > 2$ hebben wij niet meer een algemeen net; immers dit snijdt een rechte in een involutie met $\frac{1}{2} k (k-1)$ neutrale paren. Trouwens, een algemeen net van krommen q^{k+1} heeft hoogstens $\frac{1}{2} k (k+5)$ basispunten, terwijl de krommen $(P)^{k+1}$ door (k^2+k+1) vaste punten gaan, en het laatste aantal bedraagt $\frac{1}{2} (k-1)(k-2)$ meer dan het eerste.

Een nulstelsel $(1, k)$ kan blijkbaar bepaald worden door de vergelijkingen

$$\xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_3 = 0,$$
$$\xi_1 a_x^k + \xi_2 b_x^k + \xi_3 c_x^k = 0.$$

De nulpunten der rechte (ξ) zijn haar snijpunten met de kromme, welke door de tweede vergelijking wordt aangewezen.

Voor de bij het punt $P(y)$ behoorende kromme $(P)^{k+1}$ vindt men, door gebruik te maken van de betrekking

$$\xi_1 y_1 + \xi_2 y_2 + \xi_3 y_3 = 0,$$

de vergelijking

$$\begin{vmatrix} y_1 & y_2 & y_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ a^k & b^k & c^k \end{vmatrix} = 0.$$

De singuliere punten worden dus bepaald door

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ a^k & b^k & c^k \end{vmatrix} = 0.$$

Door harmonische transformatie met betrekking tot de kegelsnede $a_\xi^2 = 0$ vindt men een nulstelsel $(1, k+1)$, waarin aan het punt (x) is toegevoegd de rechte (η) welke door $a_\xi a_x = 0$ wordt aangewezen.

Stelt men ter bekorting

$$x_2 c_x^k - x_3 b_x^k = A_x^{k+1}, \quad x_3 a_x^k - x_1 c_x^k = B_x^{k+1}, \quad x_1 b_x^k - x_2 a_x^k = C_x^{k+1},$$

dan heeft men

$$\xi_1 : \xi_2 : \xi_3 = A_x^{k+1} : B_x^{k+1} : C_x^{k+1},$$

dus

$$(a_{11} A + a_{12} B + a_{13} C)\eta_1 + (a_{12} A + a_{22} B + a_{23} C)\eta_2 + (a_{13} A + a_{23} B + a_{33} C)\eta_3 = 0,$$

en deze vergelijking bepaalt met

$$x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 + x_3 \eta_3 = 0$$

het nieuwe nulstelsel.

Dat men niet alle nulstelsels $(1, k+1)$ door harmonische transformatie uit nulstelsels $(1, k)$ kan afleiden, volgt reeds hieruit dat de $2(k+1)$ singuliere punten, welke door deze transformatie aan de reeds bestaande worden toegevoegd, op een kegelsnede gelegen zijn, wat voor $k > 2$ in het algemeen niet het geval zal wezen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling:

„Opmerkingen over den gang van de verandertijkheid van de grootheid b der toestandsvergelijking."

In mijn laatste mededeelingen ben ik tot het besluit gekomen, dat de verschillen, die in de normale, niet werkelijk associeerende stoffen voorkomen, moeten toegeschreven worden aan de verschillende waarde van de grootheid $\frac{b_g}{b_{lim}}$. Naar mate die grootheid grooter is, is èn f èn s grooter, en wel $\frac{f-1}{3} = \frac{b_g}{b_{lim}}$ en $s = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$. De

afwijking, die de wet der overeenstemmende toestanden vertoont, is mede een gevolg van den verschillenden gang van den grootheid b. En het springt daardoor steeds meer in het oog, dat alles wat strekken kan om de oorzaak van het verschil in dien gang toe te lichten van groot gewicht moet geacht worden.

Teekent men den loop van b als functie van v dan verkrijgt men een lijn, die bij groote waarde van v nagenoeg evenwijdig aan de v-as loopt, en asymptotisch nadert tot een lijn evenwijdig aan de v-as ter hoogte van b_g. Eerst bij $v = 2b_g$ begint merkbaar verschil te komen en is de waarde van b gedaald tot bijv. circa $0{,}96\, b_g$. Bij verdere verkleining van het volume daalt b sneller — en, als men daarenboven een lijn getrokken heeft, die uit den oorsprong, dus uit $v = 0$, onder een hoek van 45° van de v-as loopt, zal de steeds dalende b kromme die lijn ontmoeten ter hoogte van $b = b_{lim}$. Is b_g en b_{lim} gegeven dan is die kromme bepaald. Mocht b_g dezelfde waarde hebben en b_{lim} kleiner zijn, dan ligt over het geheele beloop de kromme lager en omgekeerd als b_{lim} grooter is, ligt de geheele b kromme hooger.

Natuurlijk zouden wij, als er niet een gelijksoortige oorzaak voor de variabiliteit van b bestond, een meer grilligen gang in de verschillende b krommen kunnen denken. Maar neemt men zulk een gelijksoortige oorzaak aan, dan zal wel niemand aan het bovenstaande twijfelen. Zelfs heb ik gemeend nog als mogelijk te mogen stellen, dat er nog een soort van correspondentie in den loop der verschillende b krommen aanwezig is. De punten dezer krommen, die voor de toestandsvergelijking van beteekenis zijn, loopen van $v = b_{lim}$ tot $v = \infty$. Bij een waarde van $v = nb_{lim}$, en n kan alle waarden hebben tusschen 1 en ∞, is $b_g - b$ kleiner naarmate $b_g - b_{lim}$ kleiner is. Nu achtte ik het waarschijnlijk dat er proportionaliteit tusschen deze twee laatstgenoemde grootheden is. En dat dus het volgende karakter van deze krommen kan gesteld worden nl.

$$\frac{b_g - b}{b_g - b_{lim}} = f\left(\frac{v}{v_{lim}}\right).$$

En dat deze functie van $\frac{v}{v_{lim}}$ eenzelfde is, geheel of bijna geheel. De vraag stellende wat de beteekenis van deze vergelijking zou kunnen zijn, kwam de volgende gedachte bij mij op. Kan misschien de schijnassociatie de oorzaak zijn van deze veranderlijkheid van b met het volume?

Over deze schijnassociatie heb ik gehandeld in een voordracht in de Akademie in 1906 en later in een paar mededeelingen in 1910, en ik heb toen moeten besluiten dat uit de spanningstoename van

den verzadigden damp in de nabijheid der kritische temperatuur moet afgeleid worden, dat bij elke temperatuur en in elk volume een zoogenaamde homogene phase niet werkelijk homogeen is; maar dat afhankelijk van de grootte van het volume en ook van de temperatuur er steeds ophoopingen van een betrekkelijk groot aantal molekulen aanwezig zijn, die zich gelijkmatig verspreiden. In zeer groot volume is het aantal van deze ophoopingen verdwijnend klein en bij klein volume en vooral bij lage temperatuur neemt dit aantal sterk toe; zoodat bij het limietvolume het aantal vrije molekulen verdwijnend klein is geworden. Als in elk van die ophoopingen de waarde van b niet veel verschilt van b_{lim} of er misschien mede samenvalt, zou de volgende waarde van b kunnen worden afgeleid. Voor het gedeelte der stof, dat in den toestand van vrije molekulen verkeert is de waarde van b gelijk aan b_g. Noemt men de fractie van de hoeveelheid stof, dat in den toestand van samenhooping verkeert, gelijk aan x en de fractie, welke in den toestand van enkelmolekulen verkeert, gelijk aan $1-x$, dan is $b=(1-x)\,b_g+xb_{lim}$ of

$$\frac{b_g-b}{b_g-b_{lim}}=x\,.$$

En vergelijken wij deze uitkomst met de vergelijking, waarvan wij de beteekenis zochten, dan zien wij dat $f\left(\frac{v}{v_{lim}}\right)$ de functie is waardoor de waarde van x bepaald wordt in elk volume, maar wij moeten er dadelijk bijvoegen, bij elke temperatuur. Dat b ook van T zou kunnen afhangen heb ik wel nimmer ontkend; alleen heb ik ontkend dat het stellen van $b=f(T)$ in staat zou stellen den gang der toestandsvergelijking te verklaren, maar dat bovenal de afhankelijkheid van v noodzakelijk is. Wij zouden dus nu gekomen zijn tot de betrekking:

$$\frac{b_g-b}{b_g-b_{lim}}=x=f\left(\frac{v}{v_{lim}}\,,\,T\right).$$

Maar laat mij hiermede mij niet te lang ophouden, want bij nadere overweging heb ik de gedachte, dat schijnassociatie op deze wijze invloed heeft, moeten verwerpen. Om velerlei redenen. Vooreerst omdat bij zoo groote contractie van het volume, de naam van schijnassociatie in dien van werkelijke associatie zou moeten veranderen. Ten tweede, omdat dan de ontwikkelde warmte veel aanzienlijker zou moeten zijn — en verder zou ook de gang van een associatie bij bijna volledige associatie een andere moeten zijn, waarop ik misschien later nog even opmerkzaam wil maken. Dan

vervalt echter ook de noodzakelijkheid om $\frac{b_g - b}{b_g - b_{lim}}$ van T te doen afhangen en keeren wij terug tot de eenvoudiger vergelijking:

$$\frac{b_g - b}{b_g - b_{lim}} = f\left(\frac{v}{v_{lim}}\right).$$

En ofschoon ik nog niet den theoretischen vorm dezer functie kan aangeven, en de waarde der daarin voorkomende constanten à priori kan aangeven, kan ik wel een verbetering aanbrengen in de waarde van v_{lim}, welke ik in de laatste mededeeling heb gegeven; en daardoor zijn de bedenkingen, die ik had tegen het aannemen dat de verkleining van b met het volume slechts een schijnverklaring is, grootelijks verzwakt, zoo niet geheel weggenomen.

Ik ben tot de waarde van $v_{lim} = b_{lim}$ gekomen door mij weder terug te brengen in den gedachtengang bij het opstellen der toestandsvergelijking. De eenige nieuwe gedachte omtrent den invloed van de uitgebreidheid van het molekuul (Continuiteit Hoofdstuk VI), was toch deze, dat het volume waarbinnen de beweging der molekulen plaats grijpt, in werkelijkheid als kleiner moet beschouwd worden dan het uitwendig schijnt.

Is in geval de molekulen stoffelijke punten zouden zijn, het gevolg van de botsingen, dat zij weerstand bieden aan een uitwendigen druk $+\frac{RT}{v}$, dan is het gevolg van hun eigen afmeting, dat zij weerstand kunnen bieden aan een $\frac{v}{v-b}$ maal grooteren druk. En zonder deze gedachte komt men er niet. Men kan die gedachte onmiddellijk invoeren, en zonder van afstootende krachten te behoeven te spreken dan direkt schrijven: $p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$, of als men dat verkiest, eerst den weg van de berekening met behulp van het theorema van het *virial* langer voortzetten dan ik heb gedaan. Maar ten slotte moet men toch weder om tot de ware formule te komen, den door mij gevolgden weg inslaan. Ik heb dit reeds lang geleden aangetoond. Toen ik echter de waarde van die nieuwe grootheid b wilde bepalen, bemerkte ik spoedig dat dit met groote moeielijkheden gepaard zou gaan.

De waarde van b_g te bepalen was niet zoo moeilijk, en ik kon onmiddellijk besluiten dat b_g gelijk is aan 4 maal het volume der molekulen. En dat b met het volume zou moeten afnemen was ook gemakkelijk in te zien. Reeds de overweging dat bij oneindig grooten druk het volume kleiner zou moeten zijn dan 4 maal het volume

der molekulen, en zou moeten afhangen van de groepeering in dat kleinste volume, en dat dus $b_{lim} < b_{ij}$ zou moeten zijn, was daartoe voldoende. Ik zeg daarover in Hoofdstuk VI (pag. 52) het volgende, toen ik den weg om de grootheid b te bepalen heb teruggebracht tot de verkorting van de gemiddelde weglengte, en dus gesteld had:

$$\frac{l - l_1}{l} = \frac{v}{v - 4l_1}$$

„maar deze formule kan niet tot de uiterste grens van verdichting „der stof worden toegepast, enz tot aan het woord verwachten".

Uit de aangehaalde zinsnede blijkt, dat ik toen reeds voelde, dat de grootheid b in bepaald volume zou moeten bepaald worden door te bepalen den afstand, waarop bij de botsing het middelpunt van het botsende molekuul verwijderd moet blijven van het middelvlak, loodrecht op de bewegingsrichting, ten gevolge van de afmeting der twee botsende molekulen. Onder anderen blijkt dit, als ik zeg dat als $v < 4b_1$ is, niet alleen de dubbel-centrale, maar ook de dubbel-rakende stooten weg moeten vallen, en de factor 4 niet zoo snel zal afnemen, als men zonder dit zou kunnen verwachten.

Om duidelijk te maken wat ik bedoel, stelle men zich voor dat een in beweging zijnde molekuul botst tegen een tweede. Teekent men bij de onderstelling van bolvormige molekulen een bol, welke zijn middelpunt heeft in het tweede molekuul, met een straal $= 2r$ (als r de straal van een molekuul is), dan moet op het oogenblik der botsing het middelpunt van het botsende molekuul op dien bol met tweemaal grooteren straal gelegen zijn. Denk nu ook door het tweede molekuul een middenvlak loodrecht op de richting der relatieve beweging, in welk geval men het tweede molekuul kan laten stilstaan, dan is de gemiddelde verkorting van de vrije weglengte, de grootte van den gemiddelden afstand, waarop het middelpunt van het bewegende molekuul van het genoemde middelvlak verwijderd is. In zeer groot volume is de kans dat het middelpunt van het bewegende molekuul een zeker vlakje van den bol met $2r$ als straal treft, evenredig aan de grootte van de projectie van dat vlakje op het genoemde middelvlak. Daaruit volgt dat de gemiddelde verkorting van de vrije weglengte de gemiddelde ordinaat is van den halven bol met $4\pi r^2$ als grondvlak, en dus gelijk aan $\frac{4r}{3}$. Het is waar, dat dit de verkorting van de weglengte voor 2 molekulen is, maar daar staat tegenover dat ook aan het begin van de vrije weglengte voor het bewegende molekuul een evengroote verkorting bestaat.

Kon men nu ook in een klein volume de trefkans bepalen voor den bol met $2r$ als straal, dan was de weg gevonden om de waarde van b in elk volume te bepalen. Voor $v < 4b$, moeten de dubbelcentrale stooten wegvallen, maar ook de dubbelrakende. En strikt genomen moeten reeds bij elk volume, hoe groot ook, mits niet oneindig groot, de kans voor dubbelcentrale en dubbelrakende stooten afgenomen zijn. Hier schijnt mij een weg aangewezen, die misschien zou kunnen leiden tot de bepaling van de waarde van b voor willekeurig volume. Of dit gelukken zal, weet ik nog niet, maar in elk geval is mij gebleken dat dit dienen kan om b_{lim} te berekenen en niet alleen voor bolvormige molekulen. Dit laatste is zeker niet van belang ontbloot, daar het geval van werkelijk bolvormige molekulen slechts zeldzaam zal kunnen voorkomen.

Laat mij dat eerst aantoonen voor bolvormige molekulen. In het uiterste geval, als zij stilstaan, liggen zij bijeen, zooals dit bij kogelstapels het geval is, elk rustende op 3 anderen. Denken wij de middelpunten van deze 3 molekulen als de toppen vormende van het grondvlak van een regelmatig tetraëder. Bij een volume oneindig weinig grooter dan het limietvolume is de limietrichting van de beweging van het 4de molekuul die, welke loodrecht gericht is op het grondvlak en bij de botsing worden tegelijk de 3 molekulen van het grondvlak getroffen. De ribben van het tetraëder hebben een grootte gelijk aan $2r$, en de loodlijn met den top nedergelaten op het grondvlak is gelijk aan $2r\sqrt{\frac{2}{3}}$.

De verkorting van de weglengte ten gevolge van de afmetingen der molekulen is gelijk aan de helft van $2r\sqrt{\frac{2}{3}}$, als men dit vergelijkbaar wil maken met de hierboven gevonden van $\frac{4}{3}r$, omdat dat getal betrekking had op de verkorting bij een botsing van twee molekulen, terwijl de nu gevonden verkorting geldt voor een botsing van 4 molekulen. Zooveel malen nu $\frac{4}{3}r$ grooter is dan $r\sqrt{\frac{2}{3}}$ bedraagt ook $\frac{b_q}{b_{lim}}$, of $\frac{b_q}{b_{lim}}$ is gelijk aan

$$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633.$$

Voor bolvormige molekulen is dus $\frac{f-1}{3} = 1.633$ of f op weinig

na gelijk aan 5,9, en $s = \frac{8}{3}\sqrt{1,633}$ of circa 3,3. En dan zou daaruit volgen dat deze twee waarden $f = 5,9$ en $s = 3,3$ als de kleinst mogelijke waarden moeten beschouwd worden.

Maar ik geef deze waarden niet als geheel juist. Er zijn bezwaren in te brengen, en bedenkingen tegen deze uitkomsten, die ik niet volledig kan uit den weg ruimen. En ik geef het bovenstaande dan ook slechts als een poging om b_{lim} voor bolvormige molekulen te berekenen. De eerste bedenking is deze — en deze bedenking schijnt bij den eersten oogopslag een afdoend bezwaar. De waarde van b_{lim} moet gelijk zijn aan v_{lim}. Is dan de aldus berekende waarde van b_{lim} het kleinste volume, waarin stilstaande bolvormige molekulen geborgen kunnen worden? Dat is zeker niet het geval. Het volume van n^3 stilstaande bollen zoo dicht mogelijk bij elkander geplaatst is, als n zeer groot is, gelijk aan $4\,n^3 r^3 \sqrt{2}$, en dus $\sqrt{2}$ maal kleiner dan wanneer zij zoo geplaatst zouden worden, dat elk molekuul een kubus tot volume zou eischen met $2r$ als ribbe. Als deze waarde de door b_{lim} voorgestelde waarde moet zijn is $\frac{b_G}{b_{lim}} = \frac{4\,\frac{4}{3}\,\pi r^3}{4\,r^3\sqrt{2}} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{3}$, en dus zouden $f = 1$ en s^2 in verband met den door mij gegeven regel, veel grooter worden dan het experiment daarvoor geeft.

Maar de aldus berekende waarde voor stilstaande molekulen is niet wat ik door b_{lim} heb voorgesteld, en zou ik liever door b_0 voorstellen. Waar de b kromme de lijn ontmoet, die den hoek tusschen ve v-as en de b-as midden doordeelt behoeft niet te zijn en kan niet zijn het punt, waarin b gelijk is aan b_0. De b kromme houdt in dat punt niet op te bestaan; zij loopt door naar kleiner volume, of volgt misschien de lijn $v = b$.

Bij nadere overweging blijkt mij, dat de b kromme aan de lijn $v = b$ raakt, en dat bij kleinere volumes dan dat van het raakpunt de waarde van v weder grooter is dan b.

Evenzeer als bij de bepaling van de waarde van b_g kinetische overwegingen noodig waren om aan te toonen, dat b_g gelijk is aan 4 maal het volume der molekulen en dus gelijk aan $4\,\frac{4}{3}\,\pi r^3 N$, even zeer zal b_{lim} niet gevonden kunnen worden dan met behulp van kinetische beschouwingen. En de poging, welke ik doe om de waarde van b_{lim} te berekenen, volgt eenzelfden gedachtegang, die bij de bepaling van b_g tot het doel heeft gevoerd. Namelijk dezen gedachtegang. Is de gemiddelde weglengte voor molekulen zonder afme-

ting gelijk aan $\frac{v}{N\,4\,\pi\,r^2}$, en bedraagt de verkorting βr, dan is

$$\frac{v}{v-b} = \frac{v}{v - N\,4\pi\,r^2\,\beta r}, \text{ of } b = \beta 4\,\pi r^3.$$

Voor b_g is $\beta = \frac{4}{3}$, en als onze hierboven gegeven berekening juist is, is voor b_{lim} de waarde van $\beta = \sqrt{\frac{2}{3}}$. Zoodat, als wij ook een waarde $v_0 = b_0$ invoeren, $\frac{v_{lim}}{v_0} = 1{,}814$ bedraagt. Denken wij in v_0 en v_{lim} een gelijkvormige rangschikking van de molekulen, dan zijn in v_{lim} de afstanden der middelpunten niet gelijk aan $2r$, maar gelijk aan $2r\sqrt[3]{1.814} = 1{,}22$ maal $2r$.

Maar bij bewegende molekulen is een dergelijke regelmatige plaatsing volkomen onwaarschijnlijk. Daarvoor geldt geen andere regel, dan deze, dat binnen zeker klein tijdsverloop in gelijke deelen van het volume, mits niet aan de wanden rakende, het gemiddelde aantal molekulen even groot is. Maar hun plaatsing in zulk een gelijk gedeelte van het volume is geheel regelloos en telkens veranderlijk. Een regelmatige plaatsing, zooals bij kubische verdeeling het geval zou zijn, als wanneer er in elk molekuul 3 onderling loodrechte richtingen zouden aan te wijzen zijn, volgens welke zij omringd zouden zijn door 6 naburige molekulen, op gelijke afstanden geplaatst, terwijl in alle molekulen die 3 richtingen en afstanden dezelfde zouden zijn, is volkomen onaannemelijk. Dit is à fortiori het geval met de andere genoemde regelmatige plaatsing, volgens welke in elk molekuul er meerdere richtingen, die hoeken van 60° insluiten, zouden aantewijzen zijn, volgens welke zij door andere molekulen omgeven zijn. Dit zou alleen niet ongerijmd behoeven te zijn bij stilstaande molekulen, en dan is daarenboven v_0 niet gelijk aan b_0, maar $v_0 > b_0$. Nu kan het wel den schijn hebben, dat de door mij genoemde b_{lim} eigenlijk zou moeten zijn b_0. De b_{lim} is door mij ingevoerd, als ik de verhouding bespreek van de grootste vloeistofdichtheid tot de kritische dichtheid, en daarvoor van den regel van den rechtlijnigen diameter gebruik maak. Die grootste vloeistofdichtheid komt voor bij $T = 0$, en zou dus schijnen te gelden voor stilstaande molekulen. Dit is echter m. i. slechts schijn. Beneden T gelijk bijv. $\frac{1}{2}$ of $\frac{1}{3}\,T_k$ is die regel niet te verifieeren, maar wordt die regel, afgezien van het approximatieve karakter, geëxtrapoleerd. Men rekent er dan op, dat wat wij over een groot temperatuurinterval hebben

waargenomen, ook buiten de grenzen, waarbinnen waargenomen is, gelden zal. En ook ik heb bij de bepaling van v_{lim} dat aangenomen. Al dien tijd geldt het een volume, waarin bewegende molekulen aanwezig zijn. En dus is ook, als wij $\frac{v_k}{v_{lim}} = 2(1+\gamma)$ stellen, de waarde b_{lim} in de betrekking van $\frac{v_k}{v_{lim}} = 2(1+\gamma) = r\frac{b_g}{b_{lim}}$, die welke voor bewegende molekulen geldt. Kon ook bij $T=0$ waargenomen worden, dan zouden de volumes, welke kleiner zijn dan dat waarin de kromme aan de lijn $v=b$ raakt, verwezenlijkt kunnen worden. En ik twijfel er niet aan dat in de onmiddellijke nabijheid van $T=0$ de regel van den rechtlijnigen diameter ten eenen male falen zou.

Vatten wij het besprokene samen. Er is slechts één punt, waarin de b kromme een punt bezit, waarin $v=b$ is. Dit heeft plaats bij een waarde van b, die wij b_{lim} hebben genoemd, en waarin, omdat $v=b$ is, de waarde van den druk oneindig groot is. In dat punt is $\frac{db}{dv}=1$. Dan is in

$$\frac{-\frac{dp}{dv} - \frac{2a}{v^3}}{p + \frac{a}{v^2}} = \frac{1 - \frac{db}{dv}}{v-b},$$

omdat p en $-\frac{dp}{dv}=$ oneindig is, ook

$$\frac{\frac{dp}{dv}}{p} = \frac{0}{0} = \frac{\infty}{\infty}.$$

En de bepaling van v_{lim} en b_{lim} geschiedt aldus. In de formule, welke door kinetische beschouwingen geleverd wordt, n.l.

$$\frac{v-b}{v} = \frac{v-4\pi r^2\beta r}{v}$$

moet $v_{lim} = 4\pi r^2 \beta r$ zijn. En ter bepaling van v_{lim} zal moeten gezocht worden de kleinste waarde voor β. Voor ontmoetingen met telkens 1 molekuul, is $\beta = \frac{4}{3}$. Voor ontmoetingen met 2 molekulen tegelijkertijd, zoodat bij de botsing 3 molekulen aan elkander raken is $\beta = \frac{2}{3}\sqrt{3}$. Voor botsingen met 3 molekulen tegelijkertijd, is (zooals wij hierboven zagen) de waarde van β gelijk aan $\sqrt{\frac{2}{3}}$. En

botsingen met grooter aantal, die tegelijkertijd elkander aanraken is uitgesloten. Zoodat de waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ voor bolvormige molekulen teruggevonden is, nu beter gemotiveerd dan hierboven.

Maar hiermede is het onderzoek naar de grootte van b_{lim} niet afgesloten. Ik heb de kans, dat er in v_{lim} nog botsingen met een enkel molekuul of met 2 molekulen plaats kunnen grijpen geheel gelijk 0 gesteld. Door $v_{lim} = 4\pi r^2 \beta r$ te stellen, heb ik de mogelijkheid ondersteld, dat er ook trefkans bestaat voor punten, waarvan de projectie op het middelvlak loodrecht op de bewegingsrichting aan den rand van dat middelvlak ligt, ook nog bij die groote dichtheid. Een vollediger onderzoek zou waarschijnlijk een nog iets kleinere waarde van β opleveren.

Mijn hoofddoel was dan ook om opmerkzaam te maken op het verschil in de grootte van b_0 en b_{lim}. Ik was zelf verwonderd geweest door de betrekkelijk kleine waarde van $\frac{b_g}{b_{lim}}$, terwijl $\frac{b_g}{b_0}$ een zoo groote verhouding heeft. Voor bolvormige molekulen bedraagt deze laatste $\frac{4\pi}{3\sqrt{2}}$ of bijna 3, terwijl $\frac{b_g}{b_{lim}}$ misschien tot de helft van 3 kan naderen. De betrekkingen, waartoe ik gekomen was, n.l. $\frac{f-1}{3} = \frac{b_g}{b_{lim}}$ en $s = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}$ zouden ten eenen male onjuist zijn, als men b_{lim} met b_0 verwarren zou. Terwijl het toch zoo gemakkelijk in te zien is, dat de druk gelijk oneindig groot wel kan voorkomen als $v = b$ is, maar dat dit niet het geval is bij $b = b_0$. Dan is bij bolvormige molekulen $\frac{v_0}{b_0} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi}$. En dus het eindpunt van de b kromme ligt niet in de lijn, die den hoek tusschen de v en b assen midden doordeelt, maar in de lijn die met de v-as een veel kleineren hoek maakt, waarvan de tangens nagenoeg gelijk is aan $\frac{1}{\sqrt{2}}$ of circa 0.74.

Ik heb mij zelven afgevraagd of ik de uitkomst waartoe ik gekomen ben, voor mij zelven begrijpelijk maken kan. In het bijzonder het bestaan van b_{lim} en den samenhang van deze grootheid met het voorkomen van groepen van molekulen, die gelijktijdig, 4 in aantal, met elkander in botsing komen, of in elk geval zoo dicht bijeen zijn, dat de ruimte tusschen hen als nul kan beschouwd worden. En ofschoon er nog tal van vragen zijn, waarop ik geen antwoord

kan geven, en er dus reden is om te aarzelen alvorens het voorgaande openbaar te maken, hebben toch de overwegingen, die het gevolg zijn van deze vraag, mij den moed gegeven, die mij anders misschien zou hebben ontbroken.

Hoe groot is de ruimte, die bij molekulen met afmeting aan de beweging is toegestaan? Het uitwendig volume moet verminderd worden 1°. met een volume aan den wand. De centra der molekulen kunnen den wand niet bereiken, maar moeten op een afstand $= r$, blijven. Daardoor valt voor de beweging weg een volume $= Or$, als O de oppervlakte van den wand is. 2°. de centra kunnen evenmin de oppervlakte der molekulen bereiken, maar moeten op een afstand $= r$ blijven. Daardoor zou wegvallen een volume $= O'r$, als O' het oppervlak van de gezamenlijke molekulen is, en het komt dus op hetzelfde neer, alsof de molekulen een straal $= 2r$ hadden. Maar dan hebben wij, als het molekuul A met het molekuul B botst, de weg te vallen ruimte dubbel in rekening gebracht, zoowel voor A als voor B. Natuurlijk dat de onder 2° genoemde weg te vallen ruimte verre overtreft wegens het groot aantal der molekulen.

Maar zoodra er botsingen plaatsgrijpen is dat een reden, waardoor b_g verminderd wordt. Botst een molekuul tegen den wand, of nadert een molekuul zoo dicht tot den wand, dat geen ander daar tusschen door kan, dan zijn er twee gedeelten van de ruimte, die voor de beweging ontoegankelijk is, tot dekking gekomen en vermindert dus de grootte van de ontoegankelijke ruimte. Dit geldt evenzeer voor de botsing der molekulen onderling. Zijn er 2 molekulen zoo dicht bijeen, dat er geen derde tusschen door kan, dan is een deel der ruimte, die voor het 3de molekuul ontoegankelijk is, tot bedekking gekomen, en is b verkleind. Hoe grooter het aantal botsingen is, en dus hoe kleiner het volume wordt, hoe meer b verkleint. Of ook de temperatuur invloed heeft op die vermindering van b is nog niet geheel zeker. Bij grootere snelheid zijn er wel meer botsingen, maar kunnen wij ook aannemen, dat zij korter tijd duren. Op het oogenblik zal ik dat vraagpunt echter onbeantwoord laten. In den grond is wat ik hier zeg over de oorzaak van de vermindering van b met kleinere v, wat ik reeds vroeger als oorzaak had aangenomen, toen ik de zoogenaamde bedekking der afstandssferen als oorzaak aangenomen heb.

De toen afgeleide formule voor $b = b_g - \alpha \frac{b_g}{v} + \beta \left(\frac{b_g}{v}\right)$ enz. voldeed echter niet en gaf met de berekende coëfficienten α en β een veel te snelle afname. En hiervan meen ik nu de oorzaak ten minste te moeten zoeken in de Schijnassociatie. Zie ik eens voor een oogen-

blik van de beweging af, maar denk ik alle molekulen in paren verdeeld, terwijl elk paar in raking gedacht is, dan is de vermindering in de waarde van b $\frac{1}{2}$ N-maal de ruimte-bedekking bij de botsing van deze molekulen met elkander. Maar als ik bij de beweging weder toelaat de willekeurige vrij gelijkmatige verdeeling en de ruimte weder herstellende, dan zou natuurlijk de vermindering in b veel minder zijn en alleen gelden voor die welke botsen. Er moet dus bij elke soort botsing hetzij van 2 of 3 of 4, of misschien grooter aantal, de kans dat zulk een botsing in het gegeven volume voorkomt, berekend worden, en die fractie vermenigvuldigd worden met de deelen van de ruimten, die bij elke soort botsing elkander bedekken.

In de formule $\frac{b_g - b}{b_g} = \alpha \frac{b_g}{v} + \beta \left(\frac{b_g}{v}\right)^2$ enz. stelt $\frac{b_g}{v}$ de kans voor dat 2 molekulen elkander dicht genoeg genaderd zijn om bedekking van de afstandssferen te geven, evenzoo $\left(\frac{b_g}{v}\right)^2$ de kans dat 3 afstandssferen elkander bedekken enz. En, met zekeren coëfficient vermenigvuldigd, zou dat ook het geval zijn, bij volkomen afwezigheid van elke oorzaak van associatie, als er dus geen bijzondere redenen zijn; die de molekulen tot samenhooping brengen. De grootheden α, β zijn de stukken der afstandssferen die elkander bedekken. Terwijl voor b_g alle molekulen zonder onderscheid in rekening worden gebracht, hetzij zij afzonderlijk zijn of deel van een ophooping uitmaken — en voor den factor van α alle groepen van 2 molekulen, of zij al dan niet deel uitmaken van een grootere opeenhooping. Maar ik heb dit alles nog niet berekend.

Dat met verkleining van het volume de vermindering van b steeds sneller zal toenemen, is reeds daaruit te besluiten dat het aantal van elke soort botsing, of liever genoegzame nadering tot elkander, in verhoogde mate toeneemt, en ten slotte als het volume maar klein genoeg is geworden, gerekend mag worden dat er voortdurend bedekking van de afstandssferen plaats heeft. Voor een willekeurige bewegingsrichting zullen wij wel niet hooger behoeven te gaan, dan tot een voldoende nadering van 4 molekulen, en dit zou de hierboven gegeven berekening van $v_{lim} = b_{lim}$ rechtvaardigen. Wij zouden dit punt berekend hebben, als bij afname van v, de afname van b daaraan gelijk is. Dan is $\frac{db}{dv} = 1$. Bij waarden van $v < v_{lim}$ raken alle molekulen elkander nog niet aan; dan zijn er nog bewegingen in deze ruimte mogelijk, bijv. strooming van de stof, of trillende bewegingen. Maar de beweging, die wij warmte noemen, is onmogelijk geworden. Eerst bij v_0 is alle beweging onmogelijk geworden. De

punten van de b-kromme, die ik hierboven heb laten doorloopen tot in b_0, hebben natuurlijk geen physische beteekenis. Het gedeelte der b-kromme tusschen $b_{lim} = b_0$ is dan alleen als parasitische tak te beschouwen. In de formule ter berekening voor b is deze tak waarschijnlijk ook wel opgesloten. Ik ben dus geheel tot het denkbeeld dat de verkleining van b een schijn-verkleining van het volume der molekulen is, teruggekeerd.

Ik heb in deze opmerkingen meerdere punten ter sprake gebracht, die voor de theoretische behandeling van uiterst verdichte stoffen van belang zijn — zonder dat ik nog in staat ben het onderzoek geheel ten einde te brengen. Dat ik ze toch nu reeds ter sprake breng, geschiedt in de hoop dat het anderen opwekke ook hun aandacht er aan te geven, en hun krachten te beproeven om het onderzoek ten einde te brengen. In het bijzonder schijnt mij de bepaling van v_{lim} gewichtig.

Samenvatting van de verkregen resultaten in deze en voorafgaande mededeelingen.

De wet der overeenstemmende toestanden zou, als zij volkomen streng gold, geleerd hebben, dat alle stoffen behoorden tot een zelfde geslacht. Dit is gebleken niet geheel volledig te zijn. De ervaring leerde dat er, uit dit oogpunt beschouwd, verschillen bestonden. Alle stoffen behooren wel tot een zelfde geslacht. Maar er zijn verschillende rassen. Noemt men de voor eene stof karakteristieke grootheden de grootheden f, s en r, dan blijken die te verschillen. Maar die verschillen behoeven niet als verschillen in 3 karakteristieke grootheden te worden beschouwd, maar kunnen tot een enkele grootheid worden teruggebracht. Noemt men die enkele grootheid h dan is $\frac{f-1}{3} = h$, $s = \frac{8}{3}\sqrt{h}$ en r ten minste approximatief gelijk aan $\frac{3}{\sqrt{h}}$.

Bij het zoeken naar de beteekenis van deze karakteristieke grootheid is, zooals à priori te wachten was, deze te vinden in datgene, wat bij de afleiding van de wet der overeenstemmende toestanden nog buiten rekening was gelaten, n.l. de variabiliteit van b. Deze variabiliteit van b is voor de verschillende stoffen verschillend, en hangt af van den vorm der molekulen of van de schijnassociatie, die indirekt op den gang van b invloed heeft. Neemt men voor de grootste waarden van b het teeken b_g en voor de kleinste waarde, die voor de toestandsvergelijking van beteekenis is, het teeken b_{lim}, dan is de verhouding van $\frac{b_g}{b_{lim}}$ verschillend. Die verhouding echter schommelt betrekkelijk weinig om de waarde 2.

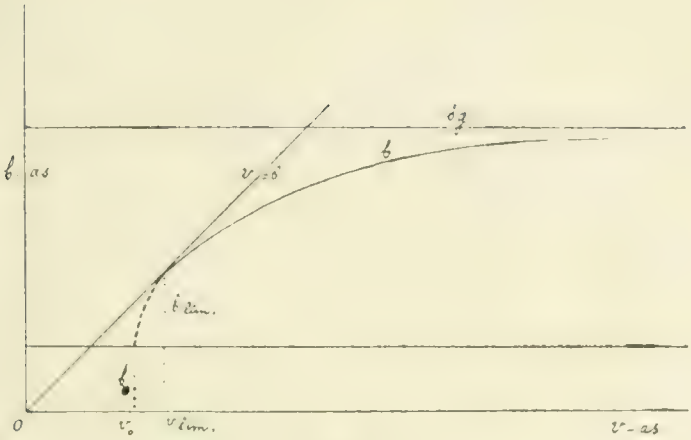


Fig. 1.

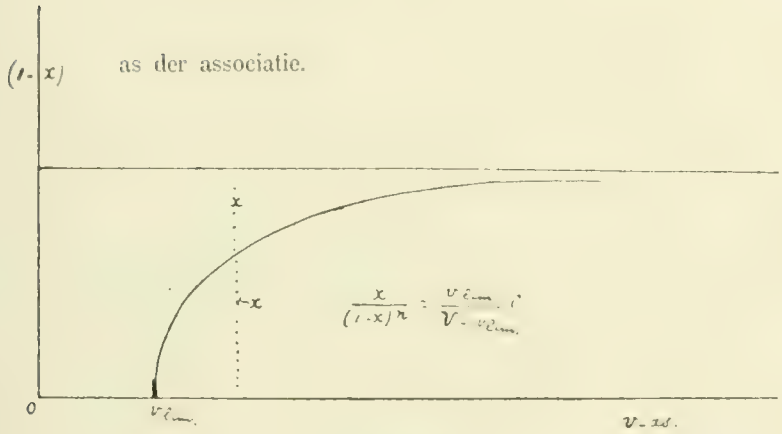


Fig. 2.

Die verhouding $h = \frac{b_g}{b_{lim}}$ bepaalt, als ik van rassen blijf spreken, het ras, waartoe de stof behoort.

De waarde van b_{lim} is die waarde van b, waarbij v even groot is als b, en de druk dus oneindig hoog is. Deze waarde van $v_{lim} = b_{lim}$ is het kleinste volume, waarin de stof nog in warmtebeweging kan verkeeren — maar is toch nog merkbaar grooter dan het gezamenlijk volume, waarin de molekulen, als zij in rust verkeerden, geborgen zouden kunnen worden. De gereduceerde toestandsvergelijking, die als men b constant zou stellen, den vorm heeft:

$$f\{\pi, \mathbf{r}, m\} = 0.$$

verkrijgt, als men de variabiliteit van b in rekening brengt, den vorm:

$$f\left\{\pi, \frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}, m\right\} = 0,$$

echter met gradueel toenemende afwijking, naarmate de dichtheid tot de limietdichtheid nadert.

De vorm dezer laatste functie is:

$$\left\{\pi + 3\frac{b_{lim}}{r^2}\right\}\left\{3\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}} - \frac{8\,b}{r\,b_g}\right\} = 8m.$$

De met de verdichting geleidelijk toenemende afwijking wordt veroorzaakt door den veranderlijken term $\frac{b}{b_g}$. De invloed dezer afwijking is bij groote waarden van r te verwaarloozen. Bij de kritische dichtheid verschillen de verschillende waarden van $\frac{r}{\sqrt{\frac{b_g}{b_{lim}}}}$ slechts een paar procent. Bij de limietdichtheid is de waarde van deze laatstgenoemde grootheid gelijk aan $\frac{1}{f-1}$. Nu f om 7 heenschommelt is ten slotte dat grootste verschil misschien minder groot dan men vreezen zou, maar toch niet te verwaarloozen, en openbaart zich in de verschillende richtingen van den rechtlijnigen diameter.[1])

Natuurkunde. — De Heer Kuenen doet eene mededeeling: „*De diffusiecoëfficient van gassen volgens* O. E. Meyer."

Onder de verschillende methoden, welke gevolgd zijn om uit de kinetische gastheorie in de onderstelling, dat de molekulen zich gedragen als elastische bollen, een formule af te leiden voor den diffusiecoëfficient, is er een, n.l. die van O. E. Meyer[2]), die een resultaat oplevert, hetwelk aanmerkelijk van de overige en van de waarneming afwijkt, niettegenstaande de grondonderstellingen, waarvan wordt uitgegaan, niet essentieel verschillen.

De afleiding van de formule van Meyer is in het kort aldus:[3])

[1]) Voor later verkregen verbetering of verscherping van inzichten moet ik verwijzen naar mijn weldra te verschijnen „Weiteres zur Zustandsgleichung" Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.

[2]) O. E Meyer, Die kin. Theorie der Gase p. 252 vlg. 1899.

[3]) Zie bijv. L. Boltzmann, Kin. Theorie. I. p. 89 vlg. 1896.

men denkt zich een vlakteëenheid loodrecht op de richting van het concentratieverval en dus van den diffusiestroom en berekent dan om te beginnen het aantal moleculen van iedere soort, hetwelk per tijdseenheid door het vlak heenvliegt: daarbij wordt aangenomen, dat de bedoelde moleculen gemiddeld op een afstand l (gemiddelde weglengte) het laatst gebotst hebben en dat hun aantal voor iedere bepaalde bewegingsrichting dus ook evenredig is met de dichtheid ter plaatse, waar de laatste botsing heeft plaats gevonden. Men vindt dan gemakkelijk voor de aantallen der molekulen van beide soorten

$$a_1 = -\frac{1}{3} u_1 l_1 \frac{dn_1}{dx} \qquad \text{en} \qquad a_2 = -\frac{1}{3} u_2 l_2 \frac{dn_2}{dx},$$

waar u de gemiddelde moleculaire snelheid, n het aantal moleculen per volumeëenheid en x de richting van den diffusiestroom voorstellen. Blijkbaar is $\frac{dn_1}{dx} = -\frac{dn_2}{dx}$ en beteekenen l_1 en l_2 de weglengten der beide soorten van moleculen in het gasmengsel, zoodat:

$$l_1 = 1 : \left\{ \sqrt{2}\, n_1 \pi s_1^2 + n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \right\}$$

en

$$l_2 = 1 : \left\{ \sqrt{2}\, n_2 \pi s_2^2 + n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \right\};$$

s stelt de middellijn van een molecuul voor en $\sigma = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$.

Door dezen dubbelen stroom gaat een aantal molekulen $a_1 + a_2$ door het vlak heen: daardoor zou dus in het algemeen een strooming ontstaan. Daar evenwel het gas in zijn geheel ondersteld wordt in rust te blijven, zal de neiging tot strooming een drukverval in het leven roepen, hetwelk een stroom van het gas in zijn geheel ten bedrage van $a_1 + a_2$ in tegengestelden zin tengevolge heeft. Superponeert men dien stroom op den eerstgenoemde, zoo worden de aantallen moleculen $a_1 - \frac{n_1}{n}(a_1 + a_2)$ en $a_2 - \frac{n_2}{n}(a_1 + a_2)$ en voor de diffusieconstante D vindt men

$$D = \frac{1}{3n}(n_2 u_1 l_1 + n_1 u_2 l_2).$$

Volgens deze formule zou D, zoo m_1 en m_2 sterk verschillen, in sterke mate van de samenstelling van het mengsel afhangen. Om dit te doen zien stellen wij achtereenvolgens $n_1 = 0$ en $n_2 = 0$ en vinden dan de grenswaarden:

$$D(n_1 = 0) = \frac{1}{3} \frac{u_1}{n \pi \sigma^2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}$$

$$D(n_2 = 0) = \frac{1}{3}\frac{u_2}{n\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{m_1}{m_1+m_2}}.$$

Volgens de betrekking $u_1^2 m_1 = u_2^2 m_2 = \frac{4}{\pi h}$, waar h de bekende constante is, welke in de verdeelingswet van MAXWELL voorkomt, kan men ook schrijven:

$$D(n_1 = 0) = \frac{2}{3\pi n\sigma^2}\frac{1}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}\frac{1}{m_1+m_2}}$$

$$D(n_2 = 0) = \frac{2}{3\pi n\sigma^2}\frac{1}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{\frac{m_1}{m_2}\frac{1}{m_1+m_2}}$$

Deze beide grootheden verhouden zich als $m_2 : m_1$ dus bijvoorbeeld bij koolzuur en waterstof als 2 : 44.

De proeven [1]) leveren een diffusiecoëfficient, die wel eenigszins van n_1 en n_2 afhangt, maar slechts in geringe mate, zoodat een veranderlijkheid, zooals de formule van MEYER die oplevert, buitengesloten is.

De diffusieconstante volgens STEFAN [2]) is:

$$D = \frac{3}{16n\sigma^2}\frac{1}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}}.$$

dus geheel onafhankelijk van de samenstelling, waarmede de waarneming ten naasten bij overeenstemt. Geheel dezelfde waarde vloeit voort uit de tweede theorie van MAXWELL, wanneer die op elastische molekulen wordt toegepast. MAXWELL [3]) zelf heeft de bovenstaande uitkomst reeds medegedeeld, evenwel zonder bewijs; deze leemte is later door LANGEVIN [4]) aangevuld. De eenige vereenvoudigende onderstelling, die hij maken moest om de berekening te kunnen uitvoeren, was deze, dat bij de langzame diffusie de verdeelingswet van MAXWELL nog merkbaar geldig is. Uit deze onvolkomenheid der theorie kan wellicht de niet volkomen overeenstemming tusschen waarneming en formule althans gedeeltelijk verklaard worden.

De vraag is nu, waaraan het groote onderscheid in de beide uitkomsten van MEYER eenerzijds en van de overigen, ondersteund door de waarneming, anderzijds toe te schrijven is. GROSS [5]) critiseerde de superpositie van den gasstroom op den diffusie-stroom bij MEYER: hij beproefde de theorie te verbeteren door dien gasstroom weg te laten en nu $\frac{1}{2}(a_1+a_2)$ als diffusiecoëfficient op te vatten. Dit is echter

[1]) Zie bijvoorbeeld A. LONIUS, Ann. d. Ph. (4) 29 p. 664. 1909.
[2]) J. STEFAN, Wien. Sitz.ber. 65 p. 323. 1872
[3]) J. C. MAXWELL, Nature 8. p. 298. 1873.
[4]) P. LANGEVIN, Ann. chim. phys. (8) 5 p. 245. 1905.
[5]) G. GROSS. Wied. Ann. 40 p, 424 1890.

zonder twijfel onjuist; bij de definitie van D wordt in ieder geval ondersteld, dat het gas in zijn geheel stilstaat of dat het vlak, waarvoor de diffusiestroom berekend wordt, dezelfde translatiesnelheid bezit als het gas.

LANGEVIN [1]) wijst er op, dat de dynamische werking tusschen de moleculen van verschillende soort bij MEYER's beschouwingswijze in het geheel niet in rekening wordt gebracht. Hij geeft echter niet aan de hand, hoe haar te wijzigen of aan te vullen om de bedoelde werking tot haar recht te doen komen. Ook BOLTZMANN verklaart de in het oog vallende tegenspraak tusschen de verschillende theoriën niet.

Het blijkt, dat het mogelijk is deze althans voor het grootste gedeelte op te heffen, door gebruik te maken van het begrip van de *persistentie* der moleculaire beweging, dat door JEANS [2]) in de kinetische theorie wordt aangewend en bijvoorbeeld ook bij de theorie van de BROWN'sche beweging te pas komt. Deze grootheid vloeit voort uit het beginsel, dat wanneer een molecuul op geheel willekeurige wijze met andere moleculen botst, de waarschijnlijkheid bestaat, dat het na de botsing nog een snelheidscomponent in de oorspronkelijke richting der beweging overhoudt. JEANS heeft uitgerekend, welk breukdeel van de oorspronkelijke snelheid deze component na de botsing gemiddeld zijn zal en noemt dat breukdeel de *persistentie* ϑ: haar bedrag is $\vartheta = \frac{1}{4} + \frac{1}{4\sqrt{2}} \log(1 + \sqrt{2}) = 0.406$.

Wegens deze persistentie moeten nu volgens JEANS de gewone berekeningen in de gastheorie der verschillende transportverschijnselen, waartoe ook de diffusie behoort, worden gecorrigeerd. Eenvoudigheidshalve wordt aangenomen, dat een molecuul tusschen opeenvolgende botsingen telkens den weg l aflegt.

Uit het bestaan der persistentie volgt nu, dat een molecuul na het afleggen van een weg l gemiddeld genomen daarna in dezelfde richting nog wegen achtereenvolgens van de lengte $l\vartheta$, $l\vartheta^2$ enz. aflegt, (dus te zamen $l + l\vartheta + l\vartheta^2 + \ldots = l/1-\vartheta$) voordat zijn beweging in die richting uitgeput is, en ook omgekeerd dat een molekuul, hetwelk van een afstand l een vlak bereikt, gemiddeld genomen niet op dien afstand, maar op den afstand $l/1-\vartheta$ vóór zijn laatste botsing aldaar een snelheidscomponent 0 in de gekozen richting bezat. Wij kunnen het ook zoo uitdrukken, dat de molekulen welke op een afstand $l/1-\vartheta$ gebotst hebben er gemiddeld nog in slagen het vlak, waarvoor het transport berekend wordt, te bereiken. Bij

[1]) l.c.

[2]) J. H. JEANS. The dynamical theory of gases p. 236 sqq. 1904.

de berekening van het aantal moleculen, dat het vlak doorkruist, werd aangenomen, dat de snelheden der moleculen op een afstand l naar alle richtingen gelijkmatig verdeeld waren; dit laatste blijkt nu voor de bedoelde moleculen niet op een afstand l, maar op een afstand $l/1-\vartheta$ het geval te zijn, m.a.w. in de eindformule moet l door $l/1-\vartheta$ vervangen worden.

Op die wijze wordt dan ook door JEANS de formule van MEYER gecorrigeerd[1]): hierdoor wordt echter geen betere uitkomst voor D verkregen, daar D met een constanten factor $1/1-\vartheta$ vermenigvuldigd wordt en de aangewezen anomaliteit dus volledig blijft bestaan. Nu heeft echter JEANS een belangrijk punt over het hoofd gezien, n.l. dat de persistentie anders uitvalt dan volgens zijn berekening, wanneer men zooals hier met twee soorten moleculen te doen heeft.

Wanneer men de berekening van ϑ uitvoert voor een molecuul m_1 dat met moleculen m_2 op alle mogelijke wijzen botst, dan vindt men:

$$\vartheta = \frac{m_1 + m_2 \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \log(1+\sqrt{2}) \right\}}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 - 0.188\, m_2}{m_1 + m_2}.$$

Voor $m_1 = m_2$ gaat deze uitdrukking in die van JEANS over.

Nu botst een molecuul m_1 niet uitsluitend met moleculen m_2, maar ook met moleculen van zijn eigen soort en de gevraagde gemiddelde persistentie zal dus gevonden worden door het gemiddelde aantal stooten van m_1 met moleculen van dezelfde soort te vermenigvuldigen met 0.406 en het aantal stooten met moleculen m_2 met de nu gevonden breuk. Voor de moleculen 1 wordt de gevraagde factor $1/1-\vartheta$ ten slotte:

$$f_1 = 1 : \left\{ 1 - n_1 \pi s_1^2 \sqrt{2}\, l_2 \times 0.406 - n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}\, l_1 \frac{m_1 - 0.188 m_2}{m_1 + m_2} \right\}$$

en evenzoo

$$f_2 = 1 : \left\{ 1 - n_2 \pi s_2^2 \sqrt{2}\, l_2 \times 0.406 - n_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}\, l_2 \frac{m_2 - 0.188 m_1}{m_1 + m_2} \right\}.$$

De redeneering van MEYER verder herhalende vindt men

$$D = \frac{1}{3n} (n_2 u_1 l_1 f_1 + n_1 u_2 l_2 f_2).$$

Stelt men nu weder $n_1 = 0$, zoo wordt:

[1]) JEANS l.c. p. 273. Zie ook M. v. SMOLUCHOWSKI, Bull. de l'Ac. d. Sc. de Cracovie 1906, p. 202.

$$D(n_1 = 0) \quad \frac{u_1}{3n\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{m_2}{m_1 + m_2}}\,\frac{1}{1 - \frac{0.188\, m_2}{m_1 + m_2}} =$$

$$= \frac{u_1}{3n\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \times \frac{1}{1.188} = \frac{2}{3\pi}\,\frac{1}{n\sigma^2}\,\frac{1}{1.188}\,\frac{1}{\sqrt{\pi h}}\sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}.$$

Zooals men uit de symmetrie ziet, verkrijgt men volkomen dezelfde waarde voor $n_2 = 0$. De vorm van D stemt nu ook geheel met dien van STEFAN overeen: de getallen coëfficienten verhouden zich als 1 : 1.05 d. w. z. in aanmerking genomen het benaderingskarakter der geheele afleiding, er is volkomen overeenstemming.

Bij tusschengelegen samenstellingen wordt D anders en de afwijking is voor een groot verschil tusschen m_1 en m_2 zelfs belangrijk. Waarschijnlijk is dit het gevolg van de berekeningswijze, waarbij van den aanvang af met gemiddelden gewerkt wordt. Bovendien is de ook hier gevolgde methode van JEANS om den invloed der persistentie in rekening te brengen niet streng: misschien zou het mogelijk blijken door nauwkeuriger methoden het verschil tusschen de volgens boven verbeterde formule van MEYER en de andere nog geringer te maken. Het was trouwens mijn doel minder een nauwkeurige formule voor de diffusie op te stellen, daar aan de benaderde juistheid van LANGEVIN's berekening niet getwijfeld kan worden, dan wel de krasse tegenspraak tusschen de beide uitkomsten te doen verdwijnen.

Ten slotte wil ik hier nog aan toevoegen, dat de boven aangewezen methode ook voor het opstellen van een formule voor den wrijvingscoëfficient en de warmtegeleiding van gasmengsels dienst kan doen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: *„Over de verdeelingswet der energie"*.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

§ 1. *Inleiding.*

De statistische mechanica toont aan, dat voor systemen, waarvan de bewegingsvergelijkingen [1]) in den vorm van de vergelijkingen van HAMILTON kunnen gebracht worden, de wet der gelijke energie-

[1]) Onder bewegingsvergelijkingen versta ik algemeen de vergelijkingen, die noodig zijn om de veranderingen der onafhankelijk veranderlijken, waardoor de toestand van een systeem wordt bepaald, af te leiden uit de waarden, die die veranderlijken op een gegeven oogenblik bezitten, onverschillig of deze veranderingen op bewegingen in eigenlijken zin betrekking hebben of niet.

verdeeling voor de kinetische energie der verschillende graden van vrijheid geldt.

De waarneming leert, dat deze wet niet vervuld is. Dit is het eerst duidelijk gebleken uit het feit, dat de kinetische energie van een- en van tweeatomige gassen, zooals deze uit c_v wordt afgeleid, slechts overeénkomt met 3 en 5 graden van vrijheid, terwijl de moleculen dezer gassen toch meer graden van vrijheid moeten bezitten, wat o.a. blijkt uit het licht, dat zij kunnen uitstralen.

Later is uit de waarnemingen van NERNST en zijn leerlingen gebleken, dat de c_v der vaste lichamen bij het naderen tot $T = 0$ (absoluut) onbepaald afneemt, wat ook met de wet der gelijke energieverdeeling in strijd is.

Ten slotte leidt men doorgaans uit de wet der equipartitie af, dat in het normaalspectrum een verdeeling der energie over de verschillende golflengten zou moeten bestaan, zooals die door de stralingsformule van RAYLEIGH wordt aangegeven. Ook hier leert de waarneming, dat de gevolgtrekkingen uit de wet der equipartitie niet juist zijn.

Uit het bovenstaande volgt, dat wij genoodzaakt zijn aan te nemen, *dat de bewegingsvergelijkingen niet in den vorm van de vergelijkingen van* HAMILTON *zijn te brengen.* De hier volgende beschouwingen vormen een poging om een weg te vinden, waarlangs zou kunnen worden afgeleid, welke gedaante de bewegingsvergelijkingen dan *wel* zouden kunnen vertoonen. Ik zal daarbij aannemen, dat de energie verdeeling in het normaalspectrum op juiste wijze door de daarvoor door PLANCK gegeven formule wordt voorgesteld, zoodat ik zal trachten aan te geven den weg, die kan leiden tot het opstellen van bewegingsvergelijkingen, die tot de spectraal formule van PLANCK leiden. Tengevolge van mathematische moeilijkheden is het mij echter nog niet gelukt die vergelijkingen zelf op te stellen.

Het ligt voor de hand aan te nemen, dat deze vergelijkingen wanneer zij zullen zijn opgesteld, rekenschap zullen kunnen geven van de verschillende bovengenoemde afwijkingen van de wet der equipartitie. Inderdaad hangen deze nauw samen. Wanneer b.v. bij 100° C de energie der zichtbare lichtstralen onmerkbaar klein is vergeleken bij die der infraroode, kan het niet verwonderen, dat ook de daarmee in evenwicht zijnde electronentrillingen een energie bezitten, verdwijnend klein vergeleken bij die van trillingen van grooter periode. De warmtebeweging der moleculen zal hierbij wel mogen opgevat worden als trillingen van groote periode, zij het dan ook niet als enkelvoudig harmonische trilling. Bij hooger temperatuur, waarbij in het spectrum de kleine golflengten meer op den

voorgrond komen zullen ook de electronentrillingen van korte periode, die bij lage temperatuur van energie verstoken zijn, een merkbaar energiebedrag gaan bezitten, zoodat de soortelijke warmte met de temperatuur zal toenemen.

Deze samenhang tusschen normaalspectrum en soortelijke warmte is door degenen, die zich met deze vraagstukken bezighielden van beginne af aan opgemerkt. JEANS [1]) heeft dan ook zijn theorie, die aanvankelijk ter verklaring der c_v voor gassen was opgesteld, toegepast om er een verklaring van het normaalspectrum uit af te leiden en het is niet te verwonderen dat ook omgekeerd de theorie van PLANCK van het normaalspectrum weldra gebruikt is ter verklaring der soortelijke warmten.

De methode waarbij men uitgaat van een theorie voor het normaalspectrum en daaruit de c_v afleidt schijnt voordeelen te hebben boven den omgekeerden weg. Immers in de spectraalformule van PLANCK bezit men een betrekking, die goed met de waarnemingen overeenkomt en die bovendien onafhankelijk is van den bijzonderen aard der wanden. Ik zal in het volgende dan ook deze methode volgen.

§ 2. *De stralingscentra.*

Wij zouden de volgende twee onderstellingen kunnen maken aangaande de wijze, waarop het normaalspectrum tot stand komt:

1°. Wij kunnen onderstellen, dat iedere vibrator op zichzelf beschouwd reeds de eigenschap heeft licht van andere samenstelling om te zetten in straling die de energieverdeeling van het normaalspectrum vertoont.

2°. Wij kunnen onderstellen dat deze eigenschap slechts toekomt aan groepen vibratoren, die door hun wisselwerking (botsingen) elkanders trillingen storen.

Ik zal van de eerste onderstelling uitgaan. In de eerste plaats omdat zij eenvoudiger is. Maar bovendien lijkt zij mij plausibeler. Immers wij kunnen er niet aan twijfelen of de bewegingsvergelijkingen van een vibrator zijn niet lineair, zoodat hij, wanneer hij door een stralingsgolf van periode T wordt in trilling gebracht, geen zuiver harmonische trillingen zal uitvoeren. In de uitgezonden straling zullen dus trillingen van andere periode voorkomen. Bevindt hij zich dus in een ruimte met volkomen spiegelende wanden, dan zal hij stralende energie die zich in die ruimte bevindt omzetten in straling van bepaalde spectraalverdeeling. Indien dit nu niet het normaal spectrum

[1]) J. H JEANS, Proc. Royal. Soc. of London **67**, p. 236, anno 1900.
Phil. Mag. (6) **2**, p. 421 en 638, anno 1901.
Proc. Phys. Soc. of London **17**, p. 754, anno 1901, enz.

was en dit laatste eerst tot stand kwam door vele botsende moleculen, dan zou het toch te verwonderen zijn, dat ook de ijlste gassen, waarbij slechts betrekkelijk weinig botsingen optreden, reeds het normaal spectrum geven en niet een spectrum, dat tusschen het normaal spectrum en het spectrum van één enkelen vibrator inligt.

Ik zal mij dus één enkelen vibrator denken. Indien de beweging hiervan bepaald werd door de vergelijking:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + f x - g\frac{d^3x}{dt^3} = e\mathfrak{E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin m, f, g, e constante coëfficiënten zijn, dan zou hij noodzakelijk aanleiding geven tot het ontstaan van de spectraal verdeeling van RAYLEIGH [1]).

Wij zullen dus van den aanvang af aannemen, dat deze vergelijking *niet* geldt. De vibrator zal dan geen zuiver harmonische trillingen kunnen uitvoeren, maar zijn trilling zal steeds, geanalyseerd in een reeks van FOURIER, meerdere, in het algemeen oneindig veel, perioden bevatten. Dit schijnt in strijd met het feit, dat ongestoord trillende vibratoren, zooals die in gassen voorkomen, zeer scherpe spectraallijnen vertoonen. Wij moeten echter bedenken (nog afgezien van het feit, dat geen enkele stof slechts één enkele lijn uitzendt), dat volgens de electronen-theorie de massa niet *volkomen* constant kan zijn en het licht dus niet *volkomen monochromatisch*. Het is waar, dat licht van een periode T, die van de eigenperiode (T_0) van den vibrator aanzienlijk verschilt, dikwijls slechts tot een onmerkbaar klein bedrag in de straling van een vibrator voorkomt. Maar *geheel* ontbreken zal het toch niet. Nu is het bekend, dat de intensiteit waarmee licht in het normaalspectrum voorkomt niet alleen van de emissie afhangt, maar van de verhouding van emissie tot absorptie, zoodat ook bij het kleinste emissievermogen een periode tot het normale bedrag vertegenwoordigd kan zijn, mits ook maar de absorptie voldoende klein is. Het kleine emissievermogen heeft dus geen invloed op de eindverdeeling. Het veroorzaakt slechts, dat straling van andere perioden langzaam in de periode T wordt omgezet, zoodat het langer duurt vóór het normaalspectrum bereikt is.

Wij zullen dus aannemen, dat de stralingscentra vibratoren zijn, waarvan de bewegingsvergelijkingen voorloopig onbekend zijn. Die vergelijkingen kunnen niet streng de gedaante (1) bezitten, maar behoeven daarvan toch maar zéér weinig af te wijken.

§ 3. *De onafhankelijk veranderlijken. Het ensemble.*

Ik zal mij denken een ensemble waarvan ieder systeem bestaat

[1]) Verg. H. A. LORENTZ, Nuovo Cimento V, 16. Anno 1908.

uit een parallelepipedische ruimte, omsloten door volmaakt spiegelende wanden en bevattende één vibrator, waarvan het middelpunt aan een bepaalde plaats is gebonden. Ik zal aannemen, dat de beweging van den vibrator door één coördinaat bepaald wordt.

De keuze der onafhankelijk veranderlijken vereischt een zekere zorg. De aether toch vertegenwoordigt ∞ veel graden van vrijheid, die ieder dus slechts oneindig weinig energie zullen bezitten. De vibrator echter bezit een eindig energiebedrag. Nu schijnt het bezwaarlijk een ensemble te beschouwen, waarin aan een variabele gemiddeld ∞ maal zooveel energie toekomt als aan andere variabelen. Ik zal daarom de variabelen als volgt kiezen: Indien een monochromatische lichtstraal langs een vibrator strijkt, zal deze in trilling komen. Na verloop van eenigen tijd zal deze trilling stationair zijn geworden. Ik zal nu door één coördinaat aangeven de amplitude der lichtstraal benevens de daardoor opgewekte stationaire trilling van den vibrator.

Bovendien zal ik aannemen, dat de vibrator een „eigen" coördinaat heeft. Is dus nu deze eigen coördinaat benevens de fluctie daarvan gelijk nul, dan wil dat niet zeggen, dat de vibrator in zijn evenwichtsstand stilstaat. Het wil zeggen, dat de beweging van den vibrator uitsluitend bestaat uit de stationaire trilling, die hij verkrijgt onder invloed van de langs hem strijkende straling. Is de eigen coördinaat niet nul, dan heeft de vibrator een beweging, die niet met die uit het stralingsveld geabsorbeerde trilling overeenkomt. Zoo is het mogelijk aan te nemen, dat in het evenwichtsstralingsveld de energie der „eigen" coördinaat van den vibrator steeds oneindig klein blijft, (evenals de energie van de afzonderlijke variabelen die den toestand van den aether bepalen), terwijl tòch de vibrator trilt met een eindige energie, waarvan het bedrag overeenkomt met het bedrag, dat daarvoor door PLANCK [1]) is berekend.

Wij kunnen nu het electromagnetisch veld in twee deelen verdeelen: 1e. Een electrostatisch veld, dat met den oogenblikkelijken

[1]) Verg. o.a. MAX PLANCK. Acht Vorlesungen über theoretische Physik. p. 84. Onze onderstellingen komen inderdaad geheel overeen met wat PLANCK doet, wanneer hij zijn „vibratoren" als „resonatoren" beschouwt en hun energie geheel bepaald denkt door het stralingsveld, waaraan zij zijn blootgesteld. Het is dan echter niet geoorloofd de entropie van het stelsel gelijk te stellen aan de som der entropieën van de stralingsenergie en van den vibrator. Immers de beweging van den vibrator is geheel bepaald door de straling; vibratortrilling en straling zijn „cohaerent" en hun gezamenlijke entropie kan evenmin uit de som hunner afzonderlijke entropieën gevonden worden als de entropie van twee cohaerente stralenbundels. (Verg. M. LAUE, Ann. d. Phys. **20** p. 365. 1906; **23** p. 1 en p. 795. 1907 enz,).

stand van het electron overeenkomt, 2e. Een veld bestaande uit de feitelijk voorkomende electrische en magnetische krachten verminderd met dat statische veld. In overeenstemming met het boven gezegde nemen wij aan, dat de stand van het electron en dus ook het 1ste veld door het 2e bepaald is. Daar voor dit laatste zoowel:

$$Div\, \mathfrak{E} = 0 \qquad \text{als} \qquad Div\, \mathfrak{H} = 0\,,$$

kunnen wij het als volgt voorstellen, waarbij wij ter vereenvoudiging zullen aannemen, dat de ruimte, waarin het is ingesloten een kubus met ribbe $= 1$ is:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \Sigma\,(q\alpha + q'\alpha')\cos 2\pi\, ux \sin 2\pi\, vy \sin 2\pi\, wz \\
\mathfrak{E}_y &= \Sigma\,(q\beta + q'\beta')\sin 2\pi\, ux \cos 2\pi\, vy \sin 2\pi\, wz \\
\mathfrak{E}_z &= \Sigma\,(q\gamma + q'\gamma')\sin 2\pi\, ux \sin 2\pi\, vy \cos 2\pi\, wz \\
\mathfrak{H}_x &= \Sigma\,(p'\alpha + p\alpha')\sin 2\pi\, ux \cos 2\pi\, vy \cos 2\pi\, wz \\
\mathfrak{H}_y &= \Sigma\,(p'\beta + p\beta')\cos 2\pi\, ux \sin 2\pi\, vy \cos 2\pi\, wz \\
\mathfrak{H}_z &= \Sigma\,(p'\gamma + p\gamma')\cos 2\pi\, ux \cos 2\pi\, vy \sin 2\pi\, wz
\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin moet bij de sommatie voor $2u, 2v, 2w$ alle geheele waarden geschreven worden van 1 tot ∞. $\sqrt{u^2+v^2+w^2}$ stelt voor het aantal golflengten op 1 cM. en $2\pi c\sqrt{u^2+v^2+w^2} = \nu$ het aantal trillingen in 2π secunden. α, β, γ en α', β', γ' zijn de richtingscosinussen van twee onderling loodrechte richtingen, die beide loodrecht staan op de richting bepaald door $\frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}, \frac{v}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}, \frac{w}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$.

De grootheden q, q', p, p' zijn de onafhankelijk veranderlijken. Kiezen wij een bepaalde veranderlijke, die behoort bij een bepaald stel waarden van u, v, w, dan zullen wij die voorstellen door q_{uvw} of p_{uvw}. Het is te bewijzen, dat de grootheden p te beschouwen zijn als de momenten, behoorende bij de coördinaten q. Daar wij echter moeten aannemen, dat de vergelijkingen van Hamilton niet gelden, is hieruit niets te concludeeren aangaande de bewegingsvergelijkingen van het systeem.

Was er nu geen vibrator in de ruimte aanwezig, dan zou iedere spectraalverdeeling ongewijzigd blijven, en er zou van geen evenwichtsverdeeling sprake zijn. Was er een vibrator, die de eigenschap had straling van iedere golflengte in iedere andere te kunnen omzetten, terwijl de vergelijkingen van Hamilton vervuld waren, dan zou de energieverdeeling naderen tot die van de formule van Rayleigh. Wij zouden den toestand dan kunnen voorstellen door een ensemble, waarvan de phasewaarschijnlijkheid werd voorgesteld door [1])

[1]) Verg. Gibbs. Elementary principles in statistical mechanics p. 16.

$$P = e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin ψ en θ constanten zijn, terwijl $\frac{1}{16}\Sigma q^2 + \frac{1}{16}\Sigma p^2$ (waarbij de sommatie over alle grootheden q en p, ook de geaccentueerde wordt uitgestrekt) de energie van het systeem voorstelt.

Eigenlijk is deze uitdrukking voor de energie onvolledig. In de eerste plaats is de energie van de „eigen" coördinaat van den vibrator verwaarloosd, maar bovendien is de energie van den vibrator verwaarloosd, die hij heeft tengevolge van zijn meetrillen met de lichttrillingen. Indien wij het volume voldoende groot denken zal er tegen deze verwaarloozingen wel geen bezwaar bestaan. Bedenkelijker is een andere vereenvoudiging, die ik ga aanbrengen en die daarin bestaat, dat ik een element van phaseuitgebreidheid [1]) door $\Pi\, dqdp$ zal voorstellen en dus ook daarbij van de eigen coördinaat (of coördinaten zoo het electron meerdere graden van vrijheid heeft) zal afzien. Toch zal ik ook deze vereenvoudiging invoeren, daar ik meen te mogen onderstellen, dat zij niet van grooten invloed op het resultaat zal zijn. Misschien is zij ook volkomen gewettigd. Het is nl. mogelijk, dat wij moeten aannemen, dat de beweging van den vibrator *geheel* door het veld gegeven is, zoodat er van geen „eigen" coördinaten behoeft gesproken te worden.

Daar gebleken is dat de spectraal formule van Rayleigh niet, die van Planck wèl door de waarnemingen wordt bevestigd, kunnen wij (3) niet voor de juiste uitdrukking voor de phase-waarschijnlijkheid houden. Ik zal er daarom voor stellen:

$$P = e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} \varphi(q \ldots p). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Indien het nu mogelijk is de functie $\varphi(q \ldots p)$, waaronder ik een functie van alle variabelen q en p heb gedacht, zoo te kiezen, dat

$$\frac{\int q^2 e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} \varphi(q \ldots p)\, \Pi dqdp}{\int e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} \varphi(q \ldots p)\, \Pi dqdp} = \frac{\theta}{2} \frac{e^{\frac{2hr}{\theta}}}{e^{\frac{2hr}{\theta}} - 1} \quad (5)\,^{2})$$

[1]) Verg. Gibbs, l.c. p. 6.

[2]) De integraalvergelijking is in het algemeen terug te brengen tot den vorm:

terwijl een overeenkomstige formule voor de middelwaarde van p^2 geldt, dan is in het ensemble de gemiddelde energie van een graad van vrijheid zoo groot als door de formule van PLANCK wordt aangegeven. Deze vergelijking moet gelden voor iedere variabele q of p. De functie q mag de frequenties r bevatten, echter niet de θ, daar anders de bewegingsvergelijkingen van het systeem van θ afhankelijk zouden worden, terwijl het begrip bewegingsvergelijking juist insluit, dat zij door den toestand van het systeem op een gegeven oogenblik (de q's en p's en constanten) geheel bepaald zijn, en niet een grootheid als θ bevatten, die niet op het individueele systeem, maar op het ensemble betrekking heeft. Indien de conditie, dat q onafhankelijk van θ moet zijn, niet bestond, zou het gemakkelijk zijn verschillende oplossingen van de integraalvergelijking (5) te vinden. Met die conditie schijnt dit groote moeilijkheden op te leveren.

Toch heb ik gemeend de aandacht op deze vergelijking te moeten vestigen, daar door haar oplossing een belangrijke stap zou gedaan zijn op den weg, die leidt tot het opstellen van een dynamica, waaruit niet de spectraalformule van RAYLEIGH, maar die van PLANCK zou volgen.

In deze dynamica zullen natuurlijk de bewegingsvergelijkingen niet in den vorm van HAMILTON zijn te brengen. In plaats van de wet van behoud van phasedichtheid, die uit dezen vorm der vergelijkingen volgt, komt een andere betrekking, die als volgt kan worden opgesteld. De eisch voor een stationairen toestand, blijft natuurlijk, dat in een stilstaand punt de phasewaarschijnlijkheid constant is. Geven wij de afgeleide naar den tijd voor een stilstaand

$$\int e^{\frac{-\frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} q\,(q \cdots p) \left\{ q^2 - \frac{rh}{2rh} \right\} \Pi dq dp = 0.$$

$$e^{\theta} - 1$$

Het is mogelijk dat ψ uiteenvalt in een product van functies $f(q, \nu)$ die telkens slechts één variabele en het daarbij behoorende trillingsgetal bevatten. In dat geval is de vergelijking ter bepaling van $f(q, \nu)$ terug te brengen tot:

$$\int e^{-\frac{\frac{1}{16}q^2}{\theta}} f(qr)\, dq = \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-\frac{2rh}{\theta}}}}.$$

punt door $\frac{\partial}{\partial t}$ aan, dan geldt dus bij evenwicht:

$$0 = \frac{\partial P}{\partial t} = -\Sigma\left(\frac{\partial P\dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial P\dot{p}}{\partial p}\right)$$

of

$$P\Sigma\left(\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}\right) = -\Sigma\left(\frac{\partial P}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial P}{\partial p}\dot{p}\right).$$

Uit den vorm van P blijkt, dat wij dit ook kunnen schrijven:

$$\frac{1}{q}\Sigma\left(\frac{\partial q}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial q}{\partial p}\dot{p}\right) = -\Sigma\left(\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Wanneer de functie q door oplossing der integraalvergelijking (5 bekend is, is (6) een betrekking, waaraan de bewegingsvergelijkingen moeten voldoen. Zij heeft voor de gewijzigde mechanica dezelfde beteekenis, die de stelling van LIOUVILLE heeft voor de klassieke mechanica.

§ 4. *De bewegingsvergelijkingen der electronen.*

Ofschoon in vergelijking (6) de vibrator niet expliciet optreedt, worden de waarden van $\dot{q}$ en $\dot{p}$, die erin voorkomen natuurlijk door de eigenschappen van het in den vibrator bevatte electron beheerscht. Wij kunnen voor de beweging van het electron de volgende vergelijkingen afleiden: Wij gaan uit van de uitdrukking voor de electrische kracht, waarvan de X-component voorgesteld wordt door:

$$\mathfrak{E}_x = \Sigma\,(q\alpha + q'\alpha')\cos 2\pi\,ux \sin 2\pi\,vy \sin 2\pi\,wz + m\frac{x}{4\pi r^3}$$

wanneer het moment van den vibrator door m wordt voorgesteld.

Hieruit volgt:

$$\frac{d\mathfrak{E}_x}{dt} = c\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}\right) - \varrho\mathfrak{v}_x = \Sigma\,(\dot{q}\alpha + \dot{q}'\alpha')\cos 2\pi\,ux \sin 2\pi\,vy \sin 2\pi\,wz$$

$$+ \frac{x}{4\pi r^3}\frac{dm}{dt}$$

en in verband met (2) en met vergelijkingen van den vorm $r\alpha' = c\,(v\gamma - w\beta)$:

$$\Sigma\,\{(\dot{q} + rp)\,\alpha + (\dot{q}' + rp')\,\alpha'\}\cos 2\pi\,ux \sin 2\pi\,vy \sin 2\pi\,wz =$$

$$= \varrho\mathfrak{v}_x - \frac{x}{4\pi r^3}\frac{dm}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De vector in het rechter lid moet evenals die in het linker lid voldoen aan de voorwaarde, dat zijn divergentie $= 0$ is, zoodat de X-component ervan is voor te stellen door:

$$\Sigma\,(\sigma\alpha + \sigma'\alpha')\cos 2\pi\,ux \sin 2\pi\,vy \sin 2\pi\,wz.$$

Daar vergelijking (7) identisch in x, y en z voldaan moet zijn volgt hieruit:

$$\dot{q} + \mathfrak{r}p = \sigma \qquad \dot{q}' + \mathfrak{r}p' = \sigma' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Door deze vergelijkingen respectievelijk naar q en q' te differentieeren krijgen wij:

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} = \frac{\partial \sigma}{\partial q} \qquad \frac{\partial \dot{q}'}{\partial q'} = \frac{\partial \sigma'}{\partial q'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Op dezelfde wijze met de uitdrukkingen voor $\mathfrak{H}$ uit de vergelijkingen (2) te werk gaande vinden wij:

$$\dot{p} - \mathfrak{r}q = 0 \qquad \dot{p}' - \mathfrak{r}q' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

en

$$\frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = 0 \qquad \frac{\partial \dot{p}'}{\partial p'} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

zoodat:

$$-\Sigma\left(\frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p}\right) = \frac{1}{q}\Sigma\left(\frac{\partial \varphi}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial \varphi}{\partial p}\dot{p}\right) = -\Sigma\frac{\partial \sigma}{\partial q}$$

Wanneer q bekend is, kan men hierin de waarden van $\dot{q}$ en $\dot{p}$ uit (8) en (8a) substitueeren en krijgt zoodoende een voorwaarde waaraan de coëfficienten σ moeten voldoen, als functies van q en p. De σ's hangen weer samen met de waarde van ϱ als functie van x, y en z en met de snelheden $-\mathfrak{v}_x$ en $\frac{dm}{dt}$ uit vergelijking (7) — die het electron onder invloed van het door q en p bepaalde veld verkrijgt.

§ 5. *Conclusies.* Door bovenstaande beschouwingen heb ik getracht aan te toonen dat het mogelijk is rekenschap te geven van de energie-verdeeling in het normaalspectrum met behulp van differentiaalvergelijkingen, welke een continue uitstraling en absorptie van energie toelaten, zoodat het niet noodig is voor de verklaring daarvan onze toevlucht te nemen tot het onderstellen van „quanten" van energie of van „actie". Het is daartoe noodig een mechanica op te bouwen, waarbij een betrekking van de gedaante van vergelijking (6) in de plaats komt van de vergelijking van LIOUVILLE. Om deze vergelijking nader te bepalen zou men de functie q moeten kennen, welke gevonden kan worden door oplossing van de integraalvergelijking (5). Deze oplossing is mij echter niet gelukt.

Indien een dergelijke verklaring met behulp van continue vergelijkingen mogelijk is voor de energie-verdeeling in het spectrum, dan geldt dit ook voor de verandering der soortelijke warmte met de temperatuur, welke uit die energie-verdeeling voortvloeit.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels IV*".

Wij beschouwen eene vloeistof L, verzadigd met de vaste stof F en in evenwicht met den damp G. Wij laten deze oplossing eene rechte lijn doorloopen, die door het punt F gaat.

Noemt men dn de hoeveelheid vaste stof F, die in de eenheid van hoeveelheid der vloeistof oplost, dan is

$$dx = (\alpha - x)\, dn \qquad dy = (\beta - y)\, dn$$

Substitueert men deze waarden in (6) (II) en (7) (II)[1]) dan krijgt men:

$$-M\,.\,dn = AdP - BdT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$-N\,.\,dn = CdP - DdT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin ter afkorting:

$$M = (x-\alpha)^2 r + 2(x-\alpha)(y-\beta)s + (y-\beta)^2 t$$

$$N = (x_1 - x)(x-\alpha)r + \{(x-\alpha)(y_1 - y) + (x_1 - x)(y-\beta)\}s + (y_1 - y)(y-\beta)t$$

Hieruit volgt:

$$dP = \frac{DM - BN}{BC - AD}\,.\,dn = \frac{DM - BN}{BC - AD}\,.\,\frac{dx}{\alpha - x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$dT = \frac{CM - AN}{BC - AD}\,dn = \frac{CM - AN}{BC - AD}\,.\,\frac{dx}{\alpha - x} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DM - BN}{CM - AN} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Everals in de vorige verhandeling nemen wij hier het zeer waarschijnlijke geval aan, dat $BC - AD$ positief is.

Stelt men $x = \alpha$ en $y = \beta$ dan wordt $M = 0$, $N = 0$ en $\frac{M}{\alpha - x} = 0$, maar $\frac{N}{\alpha - x}$ in het algemeen niet. Stelt men $tg\varphi = \frac{y - \beta}{x - \alpha}$ dan krijgt men:

$$dP = \frac{B[(x_1 - \alpha)r + (y_1 - \beta)s + \{(x_1 - \alpha)s + (y_1 - \beta)t\}\, tg\varphi]}{BC - AD}\, dx \quad . \quad (6)$$

en voor dT een zelfden vorm, met dit verschil dat in den teller B door A vervangen is.

Om de beteekenis hiervan in te zien nemen wij figuur 1, waarin de gesloten kurven de kookpuntslijnen der met F verzadigde oplossingen aangeven. De exphasige liggen, zooals vroeger reeds besproken is, naar die zijde van F verschoven, waar zich het dampveld

[1]) De cijfers (I), (II) en (III) verwijzen naar de vorige mededeelingen.

bevindt. Bij drukverhooging verdwijnt ten slotte de kookpuntslijn in het punt M, de bijbehoorende damplijn in het punt M_1. Punt D geeft den damp aan, die met de vaste stof F en de vloeistof F in evenwicht kan zijn, dus den damp die zich bij het minimum smeltpunt der verbinding F vormt. De lijn XFY is de raaklijn in F aan de door F gaande kookpuntslijn. Wij hebben vroeger reeds gezien, dat de lijnen DFE en XY geconjugeerde middellijnen van de indicatrix in F aan het vloeistofblad van het ξ-vlak zijn.

Wij leggen nu door F eene willekeurige lijn ZZ_1 en laten eene vloeistof deze lijn doorloopen; daar volgens (6) dP en dT eene bepaalde van nul verschillende waarde hebben, is in dit punt nóch de druk nóch de temperatuur maximum of minimum.

Kiest men de lijn echter zoo, dat

$$(x_1-\alpha)r + (y_1-\beta)s + \{(x_1-\alpha)s + (y_1-\beta)t\}\, tg\varphi = 0 \quad . \quad . \quad (7)$$

dan is zoowel dP als dT nul. Uit (13) (I) volgt, dat aan (7) wordt voldaan, als de door F gelegde lijn in F raakt aan de door dit punt gaande kookpuntslijn, dus als de vloeistof de rechte lijn XFY doorloopt.

Voeren wij nu een lijnelement $d\varrho$ in, positief in de richting van F af en negatief in de richting naar F toe en laten wij φ van 0° tot 360° veranderen, dan heeft men $dx = \cos\varphi \,.\, d\varrho$, zoodat (6) overgaat in:

$$dP = \frac{B[\{(x_1-\alpha)r + (y_1-\beta)s\}\cos\varphi + \{(x_1-\alpha)s + (y_1-\beta)t\}\sin\varphi]}{BC-AD}\, d\varrho. \quad (8)$$

De factor:

$$\{(x_1-\alpha)r + (y_1-\beta)s\}\cos\varphi + \{(x_1-\alpha)s + (y_1-\beta)t\}\sin\varphi \quad . \quad . \quad (9)$$

is in het punt F, zoowel naar X als naar Y toe, nul; in alle andere richtingen is hij van nul verschillend. Geeft men φ zoodanige waarde, dat de lijn door het punt D gaat, dan ziet men dat de factor (9) positief is. In het punt F is dus in de richting naar D de waarde van (9) positief en in de richting naar E negatief.

Men kan nu gemakkelijk afleiden dat (9) positief is, als men zich van F uit naar die zijde der lijn XFY beweegt, waar zich het punt D bevindt; en dat (9) negatief is, als men zich van F uit naar de andere zijde der lijn XFY beweegt. Deze positieve of negatieve waarden zijn echter, als de richting ongeveer met FX of FY samenvalt, zeer klein, zoodat op eenigen afstand misschien eene omkeering van het teeken kan plaats vinden. Daar $B = H - \eta$ positief is, zoo volgt uit (8) dat de druk van F uit toeneemt naar die zijde van de lijn XFY, waar zich het punt D bevindt en afneemt van F uit naar de andere zijde van de lijn XFY.

Doorloopt eene vloeistof dus de lijn FD of FM_1 of FZ dan neemt de dampdruk van F uit toe; doorloopt ze de lijn FZ_1 of FG of FE dan neemt de dampdruk van F uit af. Alleen in de richting van F naar X of naar Y blijft de dampdruk bij eerste benadering onveranderd.

Dat deze beschouwingen met fig. 1 in overeenstemming zijn is gemakkelijk in te zien. De in fig. 1 geteekende gesloten kurven zijn namelijk de kookpuntslijnen van de met F verzadigde oplossingen; iedere kurve geldt dus voor een bepaalden konstanten druk. Naarmate de druk hooger wordt genomen, komen deze kurven dichter bij het punt M om ten slotte in dit punt te verdwijnen. Het kan natuurlijk ook wel voorkomen dat eene kurve zich bij drukverhooging eerst geheel of gedeeltelijk van M verwijdert, om bij verdere drukverhooging weer tot M te naderen. In het punt F is dat echter niet het geval; wij hebben nl. vroeger reeds aangetoond, dat het in de nabijheid van F liggende stuk der door F gaande kookpuntslijn zich bij drukverhooging naar M toe en bij drukverlaging van M af beweegt.

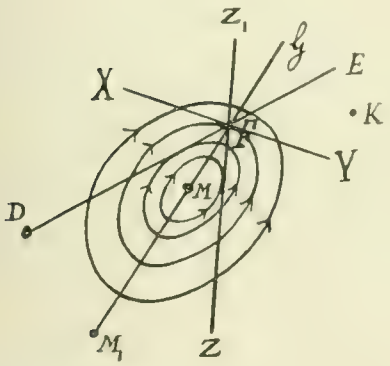


Fig. 1.

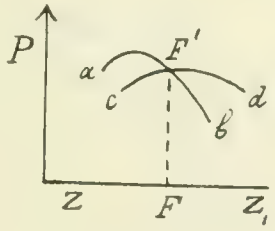


Fig. 2.

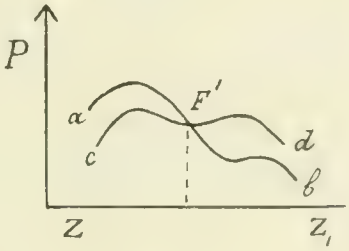


Fig. 3.

In fig. 2 stelle de lijn ZFZ_1 dezelfde lijn der fig. 1 voor; het stuk FZ ligt dus aan dezelfde zijde van XFY, waar zich het punt D bevindt; het stuk FZ_1 ligt dus aan de andere zijde. Loodrecht op de lijn ZZ_1 zetten wij de drukas uit, dus de dampspanningen der met F verzadigde vloeistoffen der lijn ZFZ_1. Daar volgens onze vorige beschouwingen de druk van F uit naar Z toe- en naar Z_1 afneemt, moet de dampdrukkurve in F' eene richting hebben als kurve $aF'b$.

Daar de lijn FZ eene der exphasige kookpuntslijnen raakt, zoo is de druk in dit punt een maximum; op kurve $aF'b$ der fig. 2 moet dus ergens tusschen a en F' een dampdrukmaximum optreden.

Draait men de lijn ZFZ_1 der fig. 1, echter zoo, dat zij steeds door F blijft gaan, dan zal kurve $aF'b$ der fig. 2 haar vorm veranderen, ofschoon ze natuurlijk eveneens door F' blijft gaan. Uit onze voorgaande beschouwingen volgt dadelijk, dat de richting der raaklijn in F' en de ligging van het punt met maximumdampspanning verandert. Als ZFZ_1 met XFY samenvalt, dan krijgt men in fig. 2 eene kurve $cF'd$ met eene horizontale raaklijn in F'.

Wij hebben in fig. 1 aangenomen dat de door F gaande kookpuntslijn in het punt F in de richting naar D toe gekromd is; in onze vorige mededeeling (II) hebben wij echter gezien, dat zij in de nabijheid van F ook in andere richting gekromd kan zijn. Zij kan dan een vorm hebben, zooals kurve $aF'b$ der fig. 2 (II), waarin men zich de pijltjes echter in tegenovergestelde richting moet denken. Wij hebben dezen vorm afgeleid onder aanname, dat de damp slechts een der drie komponenten bevat. Al is in dit geval het optreden van een dergelijken vorm niet zeer waarschijnlijk, de mogelijkheid is toch grooter, als de damp de drie komponenten bevat en er b.v. in het stelsel LG een temperatuur-maximum optreedt. Wij denken ons nu door punt F der fig. 1 en ook bij iets hoogere en lagere drukken kookpuntslijnen van dezen vorm. Lijnen van F uitgaande naar die zijde van XFY, waar het punt D ligt, zullen dan weer ieder eene kookpuntslijn raken, zoodat er een drukmaximum moet optreden. Lijnen, die van F uitgaan naar de andere zijde van XFY, kunnen dan òf geen kookpuntslijn raken òf wel ze raken er twee, zoodat er één punt met maximum- en één met minimumdampspanning optreedt. Het laatste geval zal zich voordoen op lijnen in de nabijheid van FX en FY.

Bij eene draaiïng der lijn ZFZ_1 der fig. 1 zal men dus dampdrukkurven hebben, als $aF'b$ der fig. 2, verder als $aF'b$ der fig. 3, en als ZFZ_1 met XFY der fig. 1 samenvalt, eene dampdrukkurve als kurve $cF'd$ der fig. 3.

Om de verandering van de temperatuur in het punt F op de door dit punt gaande lijnen te onderzoeken, nemen wij de met (8) overeenkomstige formule:

$$dT = \frac{A[\{(x_1-\alpha)\,r+(y_1-\beta)\,s\}\cos\varphi+\{(x_1-\alpha)\,s+(y_1-\beta)\,t\}\sin\varphi}{BC-AD}\,d\varrho\,. \quad (10)$$

waarin $A = V - v$, dus positief of negatief.

Hieruit volgt dat dT nul zal zijn, als (9) nul is, dus als de door F gelegde lijn samenvalt met de raaklijn XFY in F aan de door dit punt gaande kookpuntslijn of ook, wat op hetzelfde neerkomt, aan de verzadigingslijn onder eigen dampdruk. Wij onderscheiden nu twee gevallen.

$V > v$. De verzadigingslijnen onder eigen dampdruk liggen nu zooals in fig. 14(I); wij denken ons nu in deze figuur aan de door F gaande verzadigingslijn onder eigen dampdruk de raaklijn geteekend; wij zullen evenals in fig. 1 deze XFY noemen. Het met het punt D der fig. 1 overeenstemmende punt ligt in fig. 14(I) natuurlijk op de damplijn, die bij de door het punt F gaande verzadigingslijn onder eigen dampdruk behoort. Het ligt dus, evenals in fig. 1, links van de lijn YFX.

Beweegt men zich nu in fig, 14(I) van F uit naar die zijde van de lijn XFY, waar zich het punt D bevindt, dan neemt, zooals uit (10) volgt, de temperatuur van F uit toe; beweegt men zich naar de andere zijde van de lijn XFY, dan neemt de temperatuur van F uit af.

Na de vorige beschouwingen met betrekking tot fig. 1 is het wel duidelijk dat dit met fig. 14(I) overeenstemt. Denkt men zich in deze figuur van F uit eene lijn getrokken naar die zijde van XFY, waar zich het punt D bevindt, dan raakt deze eene der exphasige verzadigingslijnen onder eigen dampdruk. Daar elk dezer kurven tot eene bepaalde konstante temperatuur, van kurve tot kurve natuurlijk verschillend, behoort, zoo is de temperatuur in dit raakpunt een maximum. Denkt men zich nu in fig. 2 in plaats van de drukas de temperatuuras, dan krijgt men weer eene kurve als $aF'b$ met eene maximumtemperatuur tusschen a en F'. Draait men in fig. 14(I) de door F gaande lijn, tot zij met XFY samenvalt, dan transformeert kurve $aF'b$ van fig. 2 zich tot kurve $cF'd$ dezer figuur.

Als zich het geval voordoet, dat de verzadigingslijn onder eigen dampdruk in F van D af gekromd is, dan krijgt men kurven als in fig. 3, waarin men zich de drukas weer door de temperatuuras vervangen moet denken.

$V < v$. De verzadigingslijnen onder eigen dampdruk liggen nu niet meer zooals in fig. 14(I); men kan ze zich echter gemakkelijk uit deze figuur voorstellen, als men zich het punt F denkt op de lijn MM_1 tusschen M en M_1. Uit eene beschouwing van deze figuur volgt dan, dat de temperatuur van F uit afneemt naar die zijde van de lijn XFY, waar zich het punt D bevindt en toeneemt naar de andere zijde van deze lijn. Aan de van het punt D afgekeerde zijde van deze lijn XFY vindt men nu ook het temperatuurmaximum

Dit is ook in overeenstemming met (10). Daar $A = V - v$ nu negatief is, zoo is voor positieve waarde van (9) en van $d\varphi$ nu dT uit (10) negatief; dit beteekent, dat de druk van F uit afneemt naar die zijde van de lijn XFY, waar zich het punt D bevindt.

Wij nemen nu $\frac{dP}{dT}$ uit (5) en schrijven deze in den vorm:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B - RD}{A - RC} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Hierin is:

$$R = \frac{M}{N} = \frac{\{(x-\alpha)r + (y-\beta)s\} \cos\varphi + \{(x-\alpha)s + (y-\beta)t\} \sin\varphi}{\{(x_1-x)r + (y_1-y)s\} \cos\varphi + \{x_1-x)s + (y_1-y)t\} \sin\varphi} \quad . \quad (11a)$$

Voor $x = \alpha$ en $y = \beta$ is $R = 0$, tenzij φ zoo gekozen wordt, dat de noemer eveneens nul wordt; dit is het geval, als men zich van F uit in fig. 1 langs FX of FY beweegt. Wij nemen eerst aan dat dit niet het geval is.

Beweegt men zich van F uit naar die zijde van XFY, waar het punt D ligt, dan is R positief; beweegt men zich van F uit naar de andere zijde, dan is R negatief. Wij laten nu eene met vast F verzadigde vloeistof de lijn ZFZ_1 doorloopen; uit (11) volgt nu dat in het punt F:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B}{A} = \frac{H - \eta}{V - v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$V > v$. In het P,T-diagram der fig. 4 stelt aK de sublimatie-, Kf de driephasen- en Fd de smeltkurve der verbinding F voor; deze drie kurven zijn dus dezelfde als de gelijknamige kurven der fig. 3 (III). De richting der smeltkurve Fd (fig. 4) is bepaald door:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H - \eta}{V - v}$$

Uit (12) volgt dat de P,T-kurve ZFZ_1 in het punt F der fig. 4 aan de smeltlijn Fd moet raken. Het verdere verloop dezer P,T-kurve in de nabijheid van het punt F kunnen wij op de volgende wijze vinden.

Wij gaan in fig. 1 van F uit naar Z_1 zoodat R negatief wordt. Uit (11) volgt nu dat $\frac{dP}{dT}$ positief blijft, zoodat de kurve eene ligging moet hebben als kurve FZ_1 der fig. 4.

Beweegt men zich in fig. 1 van F naar Z, dan wordt R positief. Daar A klein is, zal de noemer van (11) dus spoedig nul worden, zoodat kurve FZ der fig, 4 in de nabijheid van het punt F eene

verticale raaklijn moet hebben, Beweegt men zich in fig. 1 verder van F naar Z, dan zal $\frac{dP}{dT}$ uit (11) eerst negatief worden en daarna nul, zoodat kurve FZ der fig. 4 eene horizontale raaklijn moet hebben.

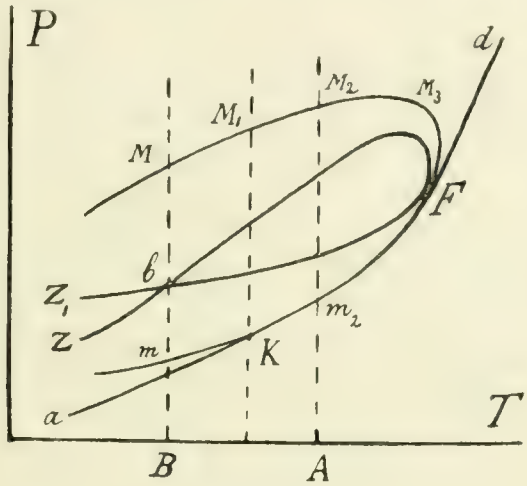


Fig. 4.

Daar $\frac{dP}{dT}$ daarna positief wordt, zoo moet kurve FZ dus bij afnemende temperatuur dalen.

Van punt Z uitgaande vindt men op kurve ZFZ_1 dus eerst een druk- en daarna een temperatuurmaximum, verder een raakpunt met de smeltlijn Fd der verbinding F bij het minimumsmeltpunt der verbinding en ten slotte een terugloopenden tak FZ_1. Dit alles herinnert aan de door VAN DER WAALS afgeleide P,T-kurven voor vast + vloeibaar + gas in binaire systemen. Op enkele verschillen, o.a. dat de hier beschouwde P,T-kurven de sublimatielijn van F niet in het maximumsublimatiepunt raken, kom ik verder terug.

In fig. 4 is aangenomen dat kurve ZFZ_1 een dubbelpunt b vertoont, nl. een snijpunt der takken FZ en FZ_1. Om de mogelijkheid van een dergelijk dubbelpunt in te zien nemen wij eene circumphasige kookpuntslijn (fig. 1). Op deze treedt een punt met maximum- en een met minimumtemperatuur op. Deze punten deelen de kookpuntslijn in twee takken en wel zoo, dat bij elk punt van den eenen tak een bepaald punt van den anderen tak behoort, nl. in die beteekenis, dat beide punten oplossingen aangeven van dezelfde temperatuur en dezelfde dampspanning en met F verzadigd.

Van alle rechte lijnen, die zulke twee bij elkaar behoorende punten

van de twee takken vereenigen, gaat er zeker eene door het punt F. Laat men nu de lijn ZFZ_1 der fig. 1 met de hierboven beschouwde verbindingslijn samenvallen, dan vindt men dus twee oplossingen, aan verschillende zijden van F gelegen, die dezelfde temperatuur en dezelfde dampspanning hebben. De takken FZ en FZ_1 der fig. 4 moeten elkaar dan bij die temperatuur en druk snijden.

$V < v$. De smeltlijn Fd der fig. 4 gaat nu van het punt F uit naar lagere temperaturen en hoogere drukken; het punt F van kurve ZFZ_1 komt nu tusschen het punt met maximumtemperatuur en dat met maximumdampspanning te liggen.

Bij elke der met vast F verzadigde oplossingen der lijn ZFZ_1 der fig. 1 behoort natuurlijk een bepaalde damp; de punten, die deze dampen voorstellen, vormen eene kurve, die wij de met lijn ZFZ_1 geconjugeerde damplijn zullen noemen. Het is duidelijk, dat deze met ZFZ_1 geconjugeerde dampkurve door het punt D der fig. 1 moet gaan. Draait men de lijn ZFZ_1, dan zal de geconjugeerde dampkurve eveneens hare ligging en vorm veranderen, maar daarbij toch steeds door het punt D gaan. In fig. 5 is de met ZFZ_1 geconjugeerde dampkurve door de gestippelde kurve ($fcaDe$) aangegeven.

In fig. 5 is aangenomen dat de rechte lijn ZFZ_1 en haar geconjugeerde dampkurve elkaar in a snijden; dat een dergelijk snijpunt optreden kan, is gemakkelijk in te zien. Op elk der kookpuntslijnen der fig. 1 komt nl. een punt voor, waar de temperatuur langs deze kurve een maximum en een ander punt, waar zij een minimum is. Neemt men nu de bij een dergelijke oplossing behoorende dampphase, dan ligt deze met de vloeistof en het punt F op eene rechte lijn. Wij legggen nu door eene dergelijke vloeistof b met maximum- of minimumtemperatuur de lijn ZFZ_1 (fig. 5); de damp a, die met deze vloeistof b in evenwicht is, ligt dan eveneens op de lijn ZFZ_1, zoodat de dampkurve fe de lijn ZFZ_1 in a moet snijden. Met elke vloeistof der lijn bZ_1 is nu een damp van kurve ae in evenwicht, b.v. vloeistof d met damp e, vloeistof F met damp D, vloeistof b met damp a. Met elke vloeistof van lijn baZ is een damp van kurve acf in evenwicht. Als c de damp voorstelt, die met de vloeistof a in evenwicht is, dan is met eene vloeistof tusschen a en b een damp tusschen a en c in evenwicht. Vereenigt men iedere vloeistof met den damp, waarmede zij in evenwicht is,

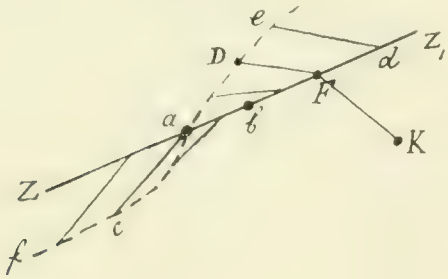


Fig. 5.

dan vullen deze konjugatielijnen niet alleen de strook eaZ_1 en faZ maar ook nog een buiten deze strook gelegen gedeelte tusschen ba en kurve ea.

Wij hebben het snijpunt a van ZFZ_1 en kurve fe tusschen F en Z genomen, het is duidelijk dat het eveneens aan de andere zijde van F kan liggen.

Wij denken ons nu in fig. 5 een bundel van door F gaande rechte lijnen geteekend en voor ieder hare geconjugeerde dampkurve; deze laatste gaan alle door het punt D. Onder deze is er ééne die ook door het punt F gaat. Bij het maximumsublimatiepunt der verbinding F heeft de met vast F in evenwicht zijnde damp de samenstelling F en de vloeistof, die dan natuurlijk nog slechts in oneindig kleine hoeveelheid aanwezig is, eene samenstelling K (fig. 5). Men kan dit ook op andere wijze inzien. Men denke zich daartoe in fig. 1, behalve de kookpuntslijnen der met F verzadigde oplossingen, ook nog hunne bijbehoorende damplijnen geteekend; ééne van deze gaat door het punt F, zoodat er bij eene bepaalde P en T een damp bestaat van dezelfde samenstelling als F, die met vast F en eene vloeistof in evenwicht kan zijn. Deze vloeistof wordt voorgesteld door het bij het damppunt F behoorende punt K van de kookpuntslijn van den druk P. In fig. 1 en 5 is dit punt door K voorgesteld. Er treedt dus het evenwicht vast F + damp F + vloeistof K op; wij zijn dus bij het bovenste sublimatiepunt van de verbinding F, dus in het punt K der sublimatielijn aK der fig. 4.

Draait men nu in fig. 5 de lijn ZFZ_1 tot ze door het punt K gaat, dan gaat haar geconjugeerde dampkurve door de punten D en F.

Wij hebben boven gezien, dat de rechte lijn ZFZ_1 en hare geconjugeerde damplijn een snijpunt a (fig. 5) kunnen hebben. Daar in dit geval de damp a, de vloeistof b en de vaste stof F op eene rechte lijn liggen, zoo volgt uit (11)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(x_1 - x)\,B - (x - a)\,D}{(x_1 - x)\,A - (x - a)\,C} = \frac{(x_1 - a)\,H + (a - x)\,H_1 + (x - x_1)\,h}{(x_1 - a)\,V + (a - x)\,V_1 + (x - x_1)\,v} \qquad (13)$$

zoodat dezelfde betrekking geldt, alsof de drie phasen tot een binair stelsel behooren.

Als op een der rechte lijnen ZFZ_1 de punten a en b der fig. 5 samenvallen, dan is de vaste stof F in evenwicht met eene vloeistof en een damp, die beide dezelfde samenstelling hebben. Dit is het geval als in het ternaire stelsel vloeistof + damp een singulier punt optreedt en de verzadigingskurve van F door dit punt gaat. Daar in dit geval $x = x_1$ en $y = y_1$ zoo volgt, daar R oneindig groot wordt, uit (11):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{D}{C} = \frac{H_1 - H}{V_1 - V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Wij hebben boven gezien dat, als de rechte lijn ZFZ_1 door punt K der fig. 5 gaat, haar geconjugeerde dampkurve door D en F moet gaan en dat met de vloeistof K een damp F in evenwicht is. Wij hebben dus voor het punt K $x_1 = \alpha$ en $y_1 = \beta$. Daar R nu -1 wordt, zoo volgt uit (11).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B + D}{A + C} = \frac{H_1 - \eta}{V_1 - v} \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad (15)$$

Bovenstaande formule bepaalt ook de sublimatielijn aK der verbinding F (fig. 4). Als in fig. 5 de rechte lijn ZFZ_1 door het punt K gaat, dan moet dus de overeenkomstige P, T-kurve in fig. 4 de sublimatiekurve aK in het punt K raken.

Wij geven nu in fig. 1 aan de rechte lijn ZFZ_1 verschillende standen; bij elken stand behoort eene bepaalde P, T-kurve in fig. 4, zoodat wij in deze figuur een oneindig aantal P, T-kurven kunnen teekenen. Uit onze vorige beschouwingen volgt nu dat deze *alle* (op eene enkele uitzondering kom ik nog terug) de smeltlijn Fd van de verbinding F in het punt F raken en dat slechts *eene* de sublimatiekurve aK in het punt K raakt. Dit laatste is het geval, als de rechte lijn ZFZ_1 in fig. 1 door het punt K gaat. Alle andere P, T-kurven loopen in fig. 4 boven het punt K, of met andere woorden, bij de bovenste sublimatietemperatuur T_K der verbinding F is de dampspanning van elk stelsel: vast F + vloeistof + damp grooter dan de dampdruk van de vaste stof F.

Verschillende P, T-kurven zullen, behalve dat ze in F de smeltkurve Fd raken, ook nog de driephasenlijn FK raken. Ofschoon dit alles uit het vroeger behandelde duidelijk is, zoo zullen wij enkele dezer punten toch nog op eene andere wijze beschouwen.

Bij verwarming der vaste verbinding F doorloopt deze, zooals vroeger reeds is besproken, de sublimatiekurve aK der fig. 4 tot het bovenste sublimatiepunt K bereikt is; vervolgens vormt zich het evenwicht vast F + vloeistof + damp, dat de driephasenlijn KF der fig. 4 doorloopt tot de smeltlijn Fd bereikt is.

Wij hebben vroeger reeds gezien dat vloeistof en damp daarbij voortdurend hunne samenstelling veranderen en wij kunnen ons thans de vraag stellen, welke kurven zij in fig. 1 doorloopen.

Bij de temperatuur T_K der fig. 4, dus bij het bovenste sublimatiepunt der verbinding F, heeft de damp de samenstelling F en de vloeistof, die met dien damp in evenwicht kan zijn, de samenstelling K der fig. 1. Bij de temperatuur T_F der fig. 4, dus bij het minimum

smeltpunt, heeft de damp de samenstelling D en de vloeistof de samenstelling F der fig. 1. Terwijl dus de verbinding F in het PT-diagram der fig. 4 de driephasenlijn FK doorloopt, doorloopt de vloeistof in fig. 1 eene kurve van K naar F en de damp eene van F naar D; wij zullen deze kurven de kurven KF en FD noemen.

Wij denken ons nu in fig. 1 nog meerdere kookpuntslijnen van de met F verzadigde oplossingen geteekend, waaronder ook de door het punt K gaande; op elk dezer treedt eene maximum- en eene minimumtemperatuur op. Kurve KF snijdt nu ieder der tusschen K en F liggende kookpuntslijnen in het punt met maximumtemperatuur of met andere woorden, kurve KF is de meetkundige plaats van de punten met maximumtemperatuur op de tusschen K en F liggende kookpuntslijnen.

Daar vloeistof en damp van de driephasenlijn KF der fig. 4 namelijk uit de vaste stof F ontstaan, zoo moeten in fig. 1 steeds de drie punten F, L en G op eene rechte lijn liggen. Dit beteekent, dat de temperatuur langs de kookpuntslijn voor zulk eene vloeistof maximum of minimum is.

Uit eene beschouwing van fig. 1 volgt, dat hier de temperatuur in dit geval een maximum is, waaruit het boven gezegde over het verloop van kurve KF dadelijk volgt.

Op dezelfde wijze vindt men dat kurve FD ieder der met de kookpuntslijnen geconjugeerde damplijnen eveneens in het punt met maximumtemperatuur snijdt.

Wij hadden in fig. 1 in plaats van de kookpuntslijnen ook de verzadigingslijnen van F onder eigen dampdruk kunnen teekenen. Wij zouden dan hebben gevonden dat kurve KF elk dezer lijnen in het punt met minimumdampdruk snijdt.

Wij draaien nu de lijn ZFZ_1 van fig. 1 tot zij kurve KF dezer figuur snijdt; de overeenkomstige P,T-kurve in fig. 4 moet dan de driephasenkurve FK in een punt raken. In het snijpunt van lijn ZFZ_1 en kurve KF in fig. 1 is namelijk druk en temperatuur voor beide kurven hetzelfde; daar kurve KF echter door de punten met maximumtemperatuur der kookpuntslijnen in fig. 1 gaat en dit voor de lijn ZFZ_1 niet het geval is, zoo behoort bij denzelfden druk op kurve KF een hoogere temperatuur dan op de lijn ZFZ_1. De P,T-kurve der lijn ZFZ_1 raakt dus de driephasenlijn KF der fig. 4 en ligt verder boven en links van deze driephasenlijn.

Om nog iets meer over de P,T-kurven af te leiden nemen wij eene temperatuur T_B lager dan het minimumsmeltpunt der verbinding F. De verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F heeft bij deze temperatuur T_B eenen vorm als in fig. 7 (I) of 11 (I); den minimum-

druk in het punt m dezer verzadigingslijn onder eigen dampdruk noemen wij P_m, den maximumdruk P_M. Van alle bij de temperatuur T_B optredende evenwichten vast F + vloeistof + gas is de hoogste dampspanning dus P_M en de laagste P_m. Stelt men beide drukken in fig. 4 door de punten M en m voor, dan gaat dus ééne P,T-kurve door het punt M en ééne door het punt m, terwijl alle andere de in B opgerichte loodlijn tusschen M en m moeten snijden. Men krijgt de bij T_B door het punt M gaande P,T-kurve, als de bewegende lijn ZFZ_1 der fig. 1 met de lijn FM en de door het punt m gaande, als de lijn ZFZ_1 met de lijn Fm der fig. 7 (I) of 11 (I) samenvalt. Door elk punt tusschen M en m moeten in fig. 4 twee P,T-kurven gaan. Kiest men nl. een druk P tusschen P_M en P_m, dan ziet men uit fig. 7 (I) en 11 (I) dat bij de temperatuur T_B twee verschillende stelsels vast F + vloeistof + gas een dampspanning P hebben, waaruit dadelijk volgt, dat in fig. 4 door elk punt tusschen M en m twee P,T-kurven moeten gaan.

Denkt men zich twee punten van gelijken druk op kurve $Mamb$ der fig, 7 (I) of 11 (I) met elkaar door eene rechte lijn verbonden, dan ziet men, dat er een bepaalde druk P_b moet zijn, waarbij deze konjugatielijn door het punt F gaat. Gaat nu de rechte lijn ZFZ_1 der fig. 1 door deze konjugatielijn, dan moet de overeenkomstige P,T-kurve bij de temperatuur T_B en den druk P_b een dubbelpunt vertoonen. Deze kurve is in fig. 4 door $ZbFbZ_1$ voorgesteld. Alle andere P,T-kurven snijden in het algemeen de lijn Mm in twee punten, van welke één boven en één beneden het punt b ligt.

Verandert men de temperatuur T_B dan verandert in fig. 7 (I) of 11 (I) de verzadigingslijn onder eigen dampdruk ligging en vorm, terwijl tevens P_M, P_m en P_b veranderen. De punten M, m en b doorloopen in fig. 4 dan eene kurve; de door de punten M en m doorloopen kurve is door $MM_1M_2M_3Fm_2Km$ voorgesteld; wij zullen deze kurve de grenskurve van het stelsel: vast F + vloeistof + gas noemen.

Het evenwicht tusschen vast F, vloeistof en gas is bepaald door (6) II en 7 (II). Voor het punt M en m geldt tevens de betrekking:

$$\frac{x-\alpha}{x_1-x} = \frac{y-\beta}{y_1-y}.$$

Hieruit volgt voor de grenskurve:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(x_1-x)B-(x-\alpha)D}{(x_1-x)A-(x-\alpha)C}$$

zoodat deze grenskurve de sublimatielijn der verbinding in het maximumsublimatiepunt K en de smeltlijn in het minimumsmeltpunt

F moet raken. Verder is het duidelijk dat de driephasenlijn KF der verbinding F een deel der grenskurve is.

Alle P,T-kurven liggen in fig. 4 dus in het door de grenskurve omsloten gebied; door elk punt van dit veld gaan twee P,T-kurven en door ieder punt van de grenslijn gaat eene P,T-kurve, die deze grenslijn in dat punt raakt.

De grenskurve zelf is alzoo geene P,T-kurve in die beteekenis, dat zij met eene door F gaande rechte lijn overeenstemt; dit is wel het geval, als slechts ééne der drie komponenten van F in den damp optreedt.

Het dubbelpunt b doorloopt in fig. 4 eene kromme, die in het punt F eindigt. Als de verzadigingskurven onder eigen dampdruk in de nabijheid van het minimumsmeltpunt T_F een vorm hebben zooals in fig. 12 (I), dan treedt boven T_F geen dubbelpunt van eene P,T-kurve op. De dubbelpuntskurve gaat dan in fig. 4 van F uit naar lagere temperaturen. Heeft de verzadigingslijn onder eigen dampdruk bij T_F echter een vorm, zooals kurve aFb in fig. 2 (II), dan zijn er ook boven T_F nog dubbelpunten mogelijk en wel bij elke temperatuur meer dan een.

Uit (11a) blijkt, dat R slechts nul kan worden voor $x = \alpha$ en $y = \beta$, dus in het punt F. R kan echter wel oneindig groot worden en van teeken veranderen in andere punten van den komponentendriehoek. Dit zal het geval zijn als de noemer nul wordt, dus:

$$\{(x_1 - x)\, r + (y_1 - y)\, s\} \cos q + \{(x_1 - x)\, s + (y_1 - y)\, t\} \sin q = 0 \quad . \quad (16)$$

Noemen wij de oplossing, waarvoor dit het geval is, de oplossing q; (16) beteekent dan dat de lijn Fq in q raakt aan de door het punt q gaande vloeistoflijn van het heterogene veld $L + G$. Men kan dit ook zoo uitdrukken: R wordt oneindig groot, als de konjugatielijnen vloeistof—vast en vloeistof—gas geconjugeerde middellijnen van de indicatrix in het vloeistofpunt zijn. Daar $R = \infty$, zoo gaat (11) over in:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{D}{C} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waarin D en C eene andere waarde hebben dan in (14).

Aan (16) wordt natuurlijk ook voldaan door $x = x_1$ en $y = y_1$, dus door een singulier punt van het stelsel vloeistof + gas. In dit geval krijgen D en C en dus ook $\frac{dP}{dT}$ dezelfde waarde als in (14). Wij denken ons in fig. 4 ook de P,T-kurve van het singuliere punt geteekend; men kan nu gemakkelijk aantoonen dat $\frac{dP}{dT}$ voor deze kurve door (14) wordt bepaald.

Komt dus op een der rechte lijnen ZFZ_1 der fig. 1 een singulier punt voor, zoodat in het evenwicht vast F+vloeistof+damp de beide laatste dezelfde samenstelling hebben, dan moet hare P, T-kurve in fig. 4 aan de P, T-kurve van het singuliere punt raken.

Een dergelijk geval doet zich voor als bij een bepaalde P en T een singulier punt op de verzadigingslijn van F ontstaat of verdwijnt, zoodat verzadigingslijn en bijbehoorende damplijn elkaar in dat punt raken.

Men zou met behulp der vorige formules den loop der P, T-lijnen nauwkeuriger kunnen onderzoeken, als wij de grootheden r, s, t, enz. met behulp van de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS uitdrukten, waarin dan de a en b als functies van x en y moeten beschouwd worden.

(*Wordt vervolgd*).

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan van den Heer A. PANNEKOEK: „*De veranderlijkheid van de Poolster.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN).

Eene zwakke veranderlijkheid van α Ursae minoris is reeds meerdere malen door verschillende waarnemers (SEIDEL, SCHMIDT) vermoed. Toen ik in de jaren 1889 en 1890 een groot aantal waarnemingen (schattingen met het bloote oog naar ARGELANDER's methode) ter bepaling van de helderheid der sterren van de 2de en 3de grootte verrichtte, vertoonden zich bij eenige dezer sterren zoo groote verschillen, dat zij, wegens waarschijnlijke verandering, ook in de volgende jaren regelmatig en zoo vaak mogelijk waargenomen werden. Onder deze bevond zich ook de Poolster[1]). In 1890 vond ik, dat de periode ongeveer 4 dagen zijn moest; telkens kwam 2 dagen na eene zeer groote helderheid eene geringe, en omgekeerd. Het gelukte mij echter niet, met zekerheid eene nauwkeurige waarde voor de periode te vinden. Uit de waarnemingen in December 1890 vond ik twee maxima op 7.0 en 29.8 December (in werkelijkheid vonden zij 6.6 en 30.4 December plaats), die eene periode van 3.8 dagen als waar-

[1]) De andere sterren, bij welke ik eene veranderlijkheid voor waarschijnlijk houd, ofschoon ik ze, wegens de kleinheid der amplitudo, niet ontwijfelbaar konstateeren kon, zijn ζ Tauri (in eenige dagen), 40 Lyncis (in 26 dagen) en π Herculis (in 14 maanden); de beide laatste zijn rood gekleurd.

schijnlijkste waarde leverden; deze liet zich echter niet met de andere waarnemingen van dezen winter vereenigen.

Achteraf beschouwd moest het ook hopeloos zijn, uit deze waarnemingen alleen de elementen der verandering af te willen leiden; daar de middelb. fout van eene schatting (zooals later bleek) 0.7 van de geheele amplitudo bedraagt, kon het zelfs gebeuren, dat door de waarnemingsfouten maximum en minimum verwisseld schenen. Daar kwam nog bij, dat ook de herinnering aan de uitkomsten der vorige dagen eene waarneming bederven kan; is op zekeren dag (misschien foutief) de ster zeer zwak geschat, dan verwacht men haar 2 dagen later zeer helder te zien, en dit kan op de schatting invloed uitoefenen. Anderzijds veroorloofde het geringe aantal en de verstrooiing der waarnemingen tengevolge van slecht weer niet, door samenvoeging van vele waarnemingen binnen kleine tijdvakken van b.v. eene maand, de onzekerheid der afzonderlijke schattingen onschadelijk te maken. Ik heb de waarnemingen van deze ster nog lang voortgezet, tot in 1899, om, voor het geval dat later de veranderlijkheid bevestigd en de periode nauwkeurig bekend mocht worden, materiaal tot nader onderzoek te hebben.

In 1898 ontdekte Campbell, dat de snelheid in de gezichtslijn veranderlijk en de ster dus eene spectroskopische dubbelster was met eene periode van 3.968 dagen. Door tijdsgebrek, tengevolge van de werkzaamheden aan de sterrewacht, werd ik verhinderd, met deze periode de schattingen dadelijk te herleiden en de veranderlijkheid op de proef te stellen. De waarschijnlijkheid, dat *α* Ursae minoris inderdaad eene veranderlijke van korte periode van het type *δ* Cephei was, werd nog sterker, toen mij in 1906 bleek [1]), dat ze dezelfde eigenaardigheid in het spectrum vertoont als die sterren (*c*-karakter naar Miss Maury) en evenals alle kortperiodieke sterren van dit type eene buitengewoon geringe dichtheid bezit. In een noot werd toen reeds op deze verschillende waarschijnlijkheidsmomenten de aandacht gevestigd.

Uitgaande van de overweging, dat bij al deze kortperiodieke veranderlijken de photographische amplitudo veel grooter is dan de visueele, heeft daarop Hertzsprung te Postdam in 1910 en 1911 een groot aantal photographische opnamen verricht, (418 platen in 50 nachten) en daaruit eene veranderlijkheid met een amplitudo van 0.17 grootteklasse met volkomen zekerheid vastgesteld [2]). Voor den tijd van maximum-licht vond hij J. D. 2418985.86 ±0.08 Greenwich M.T. Vervolgens heeft J. Stebbins met zijne uiterst gevoelige selenium-

[1]) Zie A. Pannekoek, De lichtkracht van sterren van verschillend spectraaltype. Zittingsversl. Kon Akad. v. Wetensch. **15**, 1906, blz. 108.
[2]) Astronomische Nachrichten 4518 (Bd. 189, S. 89).

methode een aantal photometrische metingen verricht in de jaren 1911—12, die ook duidelijk eene veranderlijkheid met een visueele amplitudo van 0.07 grootteklasse aantoonden [1]); de door hem gevonden Epoche van grootste helderheid, J. D. 2418985.94 Gr. M. T., stemt met de uitkomst van HERTZSPRUNG zeer goed overeen.

Ik heb nu ook mijne waarnemingen uit de jaren 1890—1900 met behulp van de spectrographisch gevonden periode $3^d.9681$ gereduceerd. Als vergelijkingssterren dienden in de tweede helft van ieder jaar de sterren uit Perseus en Andromeda, in de eerste helft de sterren uit de Groote Beer. De waarnemingen vormen dus twee van elkaar onafhankelijke reeksen, die gedeeltelijk in den wintertijd over elkaar heen grijpen. Als schaal van vergelijkingssterren dienden voor de 1ste reeks: α Persei = 6.3, β Andromedae = 3.8, γ Andromedae = 3.1, en bij uitzondering α Arietis = 5.4 en α Andromedae = 2.3; voor de 2de reeks werden als schaal ε Ursae maj. = 2.4, η Ursae maj. = 0.0 en bij uitzondering α Ursae maj. = 4.0 gebruikt. De waarnemingen werden niet voor atmospherische extinctie gecorrigeerd, daar deze invloed in het gemiddelde van vele waarnemingen toch verdwijnt en hoogstens de middelbare fout iets te groot kan doen schijnen. In 't geheel waren uit de jaren 1890 tot 1899 259 vergelijkingen met de Perseus-Andromeda sterren en 251 vergelijkingen met de Groote Beer-sterren voorhanden. Met behulp van de periodelengte 3.968 werden alle waarnemingstijden tot eene enkele periode 3—7 Augustus 1894 teruggebracht, en vervolgens tot middentallen samengevat. Deze middentallen zijn de volgende:

1ste reeks			W.—B.	2de reeks			W.—B.
Aug.	3.12	3.72 (18)	+ 0.03	Aug. 3.21	0.59 (18)		— 0.03
	3.42	3.94 (16)	+ 11	3.48	0.68 (16)		— 08
	3.73	4.11 (21)	+ 08	3.65	0.59 (13)		— 28
	3.96	3.91 (17)	— 29	3.92	1.13 (18)		+ 07
	4.22	3.94 (20)	— 42	4.25	1.39 (20)		+ 10
	4.54	4.68 (17)	+ 18	4.46	1.40 (22)		00
	4.76	4.86 (16)	+ 33	4.65	1.69 (24)		+ 22
	4.94	4.76 (16)	+ 24	4.94	1.55 (14)		+ 05
	5.18	4.11 (17)	— 34	5.22	1.20 (17)		— 23
	5.52	4.45 (14)	+ 19	5.46	1.27 (18)		— 03
	5.76	4.11 (20)	+ 02	5.72	1.02 (20)		— 11
	5.94	3.67 (18)	— 29	6.22	0.74 (19)		— 04
	6.23	3.67 (16)	— 11	6.48	0.86 (16)		+ 22
	6.46	3.78 (14)	+ 10	6.86	0.67 (16)		+ 11
	6.73	3.79 (19)	+ 16				

[1]) Astronomische Nachrichten 4596 (Bd. 192, S. 189).

Beide reeksen vertoonen, zooals ook de graphische voorstelling doet zien, met onmiskenbare zekerheid eene periodieke verandering der

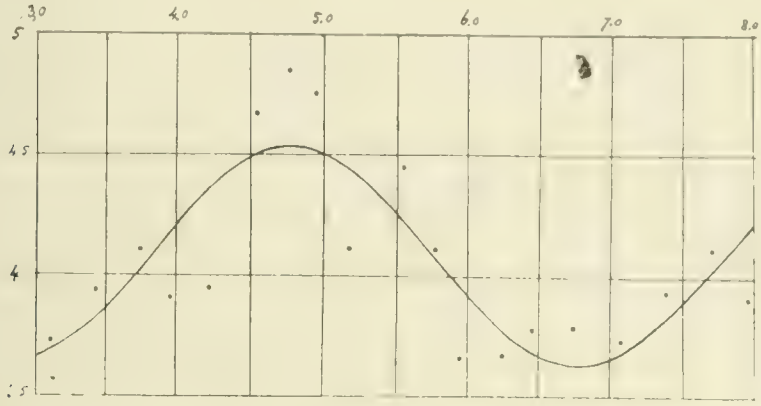


Fig. 1.

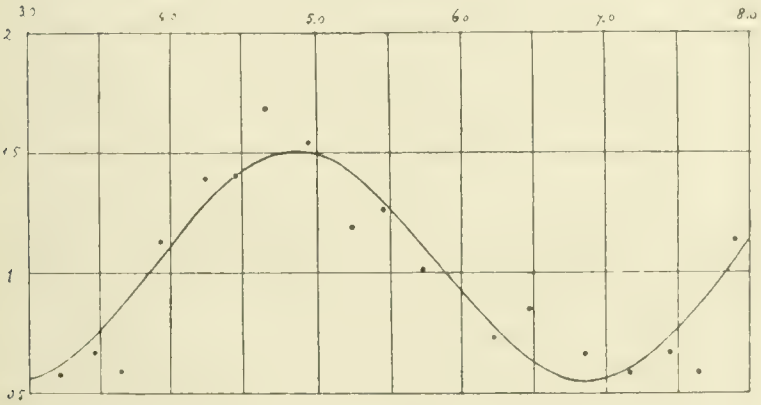


Fig. 2.

helderheid tot een bedrag van ongeveer een schaaleenheid met een maximum op 4.8 Augustus. De berekening eener eenvoudige sinusformule gaf tot resultaat (nulpunt 3.0 Augustus).

1ste reeks $4.08 + 0.45\, sin\,(q - 72°0)$ Maximum 4.79 Aug. $\pm$ 0d.13

2de reeks $1.03 + 0.47\, sin\,(q - 78°9)$ Maximum 4.86 Aug. $\pm$ 0.09.

De daarbij overblijvende afwijkingen W—B zijn in de laatste kolom geplaatst. Zij geven voor de middelbare fout van een middental naar het gemiddelde der beide reeksen 0.21 (neemt men deze zelfde waarde voor beide reeksen aan, dan heeft ieder maximum een m.f. van 0d.11), waaruit als middelbare fout van één waarneming 0.84 gevonden wordt, terwijl daarvoor uit de afwijkingen der afzonderlijke waarnemingen van de middentallen 0.7 gevonden was. De afwijkingen der middentallen van de sinusoïde vertoonen wel is waar

nog een systematisch karakter, in dien zin, dat het maximum zeer scherp en spits, het minimum zeer vlak is, dus een term met $2q$ aangeduid is, waarvan het positieve maximum met het maximum van den hoofdterm samenvalt. Daar in de lichtkrommen van HERTZSPRUNG en STEBBINS niets van dien aard te bemerken valt, is hierop verder geen acht geslagen. Als Epoche van het maximum geven mijne waarnemingen dus (na reductie op Greenwichtijd)

$$1894 \text{ Aug. } 4.81 \text{ Gr. M.T.} = \text{J.D. } 2413045.81 \pm 0^{d}.08.$$

De tusschentijd tot de normaal-Epoche van HERTZSPRUNG J.D. 2418985.86 is 5940.05 dagen = 1497 perioden van 3.9680 dagen.

Om de helderheid van maximum en minimum op eenzelfde photometrische schaal te reduceeren, werden de catalogi van Potsdam en Harvard gebruikt. Om de daar gegeven grootten tot eene homogene schaal te reduceeren, werd eerst aan de waarden uit Harvard 44 eene correctie ter reductie op Harvard 14 aangebracht. Deze werd uit de verschillen tusschen beide catalogi afgeleid, die door MÜLLER en KEMPF opgesteld en in hun „Generalkatalog der Photometrischen Durchmusterung [1]) Einleitung, S. XXIII medegedeeld zijn. Zij werden daartoe in den vorm

$$\text{H } 44 - \text{H } 14 = -0.01 + a\,(c - 4.0)$$

gebracht, waarin c de kleur naar OSTHOFF is en a eene functie van de grootte, die lineair verandert met het verschil in schijnbare helderheid van de ster in beide photometers, op de wijze als op blz. XXIV in dezelfde inleiding berekend is (voor grootte 1.0, 2.0, 3.0 is $a = +0.062$, $+0.054$, $+0.042$). Vervolgens werd aan deze op H 14 gereduceerde grootten en aan de grootten uit Harvard 14 zelf de correctie voor kleur aangebracht, die in mijne dissertatie blz. 158 gevonden is. Daar is ook de met de grootte veranderlijke correctie te vinden, die aan de uitkomsten met Photometer C II aangebracht moet worden, om ze op hetzelfde systeem te reduceeren [2]) Alle hier in aanmerking komende

[1]) Publicationen Potsdam Band 17.

[2]) MÜLLER en KEMPF hebben aan de uitkomsten, met C II verkregen, geen correctie aangebracht, omdat zij geen systematisch verschil tusschen C I en C II konden ontdekken (Einleitung S. XIV). Daar echter bij de vergelijking dezer instrumenten slechts sterren tusschen de grootten 3.5 en 5.5 tot hun beschikking stonden, strijdt dit niet met mijne uitkomst, dat voor helderder sterren tot de 2de grootte eene correctie noodig is, die dan natuurlijk alleen door vergelijking met een anderen catalogus gevonden kan worden. Terwijl de door MÜLLER en KEMPF gebruikte vergelijkingen niets leeren kunnen over de afwezigheid van systematische fouten voor deze heldere sterren, maakt het feit, dat voor C I boven de grootte 4.8, voor photometer D boven de grootte 6.1 toenemende negatieve correcties noodig zijn, (Einleitung S. XII) het hoogstwaarschijnlijk, dat soortgelijke correcties voor C II boven de grootte 3.5 noodig zijn, zooals ik ze in mijne dissertatie afleidde. De eindwaarden van den

sterren zijn in Potsdam bovendien met Photometer C III waargenomen. Daar ze in dit instrument geen overmatige schijnbare helderheid hebben en hier dus geen verloop met de helderheid te verwachten is, werd aan de uitkomsten met C III eene constante correctie — 0.23 aangebracht.

In de volgende tabel zijn voor de gebruikte vergelijkingssterren, aangevuld met nog eenige sterren, die de schaal verder naar beneden voortzetten, achtereenvolgens gegeven: de kleur naar Osthoff (afgeleid op de wijze, als in mijne dissertatie blz. 168 aangegeven is), dan de op de aangegeven wijze gecorrigeerde grootten van Harvard 44, Harvard 14, Potsdam C II en C III, vervolgens de aangenomen eenvoudige middelwaarden uit deze vier en daarna de helderheid in de gebruikte schaal van vergelijkingssterren.

De betrekkingen tusschen de vergelijkingsschaalwaarden n en de

Ster	Kleur	H 44	H 14	P.C II	P.C III	Gem.	Schaal	Berek.
α Persei	3.4	1.88	1.94	1.87	1.95	1.91	6.3	1.92
α Arietis	5.4	2.10	2.03	—	1.96	2.03	5.4	2.02
β Andromedae	6.2	2.05	2.20	2.04	2.11	2.10	3.8	2.14
γ Andromedae	5.2	2.19	2.13	2.09	2.14	2.14	3.1	2.16
α Andromedae	1.8	2.22	2.09	2.21	2.17	2.17	2.3	2.15
γ Cassiopeiae	2.1	2.35	2.32	2.24	2.23	2.28	0.8	2.25
β Cassiopeiae	2.9	2.50	2.43	2.36	2.33	2.41	−1.7	2.43
α Ursae maj.	4.9	1.88	1.96	1.79	1.77	1.85	4.0	1.86
ε Ursae maj.	1.8	1.89	1.86	1.98	1.84	1.89	2.4	1.89
η Ursae maj.	1.4	2.03	2.03	1.98	2.05	2.02	0.0	2.03
ζ Ursae maj.	2.1	2.29	(2.40)	2.18	2.12	2.20	—3.6	2.25
α Coronae	1.8	2.38	2.39	2.32	2.39	2.37	—4.8	2.32
ε Bootis	4.8	2.57	2.55	2.37	2.52	2.50	—5.7	2.43
β Ursae maj.	1.7	2.71	2.63	2.41	2.42	2.54	—8.9	2.56
γ Ursae maj.	1.8	2.66	2.59	2.54	2.39	2.55	—9.7	2.61

Potsdamschen Generalkatalog zullen dus boven de 3de grootte waarschijnlijk systematisch onjuist zijn. Om deze reden heb ik voor de grootten der vergelijkingssterren niet eenvoudig het Potsdamsche systeem kunnen gebruiken, zooals voor zwakkere sterren aangewezen zou zijn; het Potsdamsche systeem moet de amplitudo te klein doen vinden.

grootten m worden door de volgende formules uitgedrukt (3.7 is het kleurgetal van α Ursae minoris):

$$1^{ste} \text{ reeks} \quad m = 2.335 - 0.065\, n + 0.020\,(c - 3.7).$$
$$2^{de} \text{ reeks} \quad m = 2.07 - 0.059\, n + 0.020\,(c - 3.7).$$

Met behulp van deze betrekkingen worden de sinusformules voor de helderheid van α Ursae minoris, in grootteklassen uitgedrukt:

$$1^{ste} \text{ reeks} \quad 2^m07 - 0^m029 \sin(q - 72^\circ 0)$$
$$2^{de} \text{ reeks} \quad 2^m01 - 0^m028 \sin(q - 78^\circ 9).$$

De amplitudo der lichtwisseling bedraagt dus 0.057 grootteklasse, terwijl als middelbare fout van een waarneming volgens de afzonderlijke afwijkingen 0.043, volgens de middentallen 0.051 grootteklasse gevonden wordt.

II.

Onder het oudere materiaal, dat tot onderzoek van de veranderlijkheid van de poolster dienen kan, komen vooral de waarnemingen in aanmerking, die G. Müller in de jaren 1878—81 te Potsdam ter bepaling van de atmospherische extinctie verrichtte en die in Bd. III der Publicationen van Potsdam bekend zijn gemaakt. Daar deze waarnemingen uit metingen van het helderheidsverschil tusschen de poolster en 5 andere sterren in allerlei zenithsafstanden bestaan, leveren zij een rijk materiaal ter bepaling van de veranderlijkheid van de poolster.

Wij hebben daartoe de afwijkingen van het midden genomen, die na correctie voor gemiddelde extinctie overblijven, en welke in Tabelle IV, voorlaatste kolom (blz. 261—265) te vinden zijn. Uitgesloten werden daarbij alle metingen, waarbij de zenithsafstand grooter dan 60° was en die, welke door den waarnemer als onzeker aangegeven zijn. De overige werden gerangschikt naar de phase, geteld van 1879 December 12.0. De eenheid dezer afwijkingen is de derde decimaal van de logarithme der verhouding ster: poolster, dus 0.0025 grootteklasse. Om aan het helderheidsmaximum het positieve teeken te geven, moeten de teekens omgekeerd worden. In de volgende tabel zijn de middelwaarden der in teeken omgekeerde en tot grootteklassen herleide afwijkingen samengesteld; toegevoegd werd het aantal waarnemingen waaruit iedere afwijking gevormd is.

Epoche	Afwijking		W—B	Epoche	Afwijking		W—B
Dec. 12.02	$+0^m022$	(25)	$+0^m001$	Dec. 14.11	-0^m028	(24)	-0^m012
12.34	+ 030	(18)	000	14.50	— 009	(20)	+ 015
12.64	+ 047	(23)	+ 014	14.81	— 009	(23)	+ 013
12.92	+ 008	(20)	— 021	15.05	— 021	(25)	— 004
13.21	+ 028	(18)	+ 008	15.20	— 048	(19)	— 036
13.63	+ 006	(20)	+ 003	15.34	+ 017	(24)	+ 022
13.84	— 010	(17)	— 004	15.69	+ 008	(29)	— 001

Ook hier treedt de veranderlijkheid van de poolster met onmiskenbare duidelijkheid op, en zij laat zich door de volgende sinusformule uitdrukken:

$$\text{Afwijking} = + 0^m004 + 0^m028 \sin (q + 35^\circ)$$

Maximum Dec. 12.61 = 1879 Dec. 12.57 ± 0.14 M. T. Greenwich

De middelbare fout van een middental uit gemiddeld 22 waarnemingen is 0^m016, dus de middelbare fout van één waarneming 0^m077.

De tallooze photometrische metingen op de Harvardsterrewacht te Cambridge Mass., waarbij de poolster als vergelijkingsster gebruikt is, zijn reeds door PICKERING samengesteld [1]). Berekent men uit de door hem gegeven gemiddelde afwijkingen eveneens den tijd van maximum-helderheid door eene sinusformule, zoo vindt men:

$$\text{Afwijking} = + 0^m02 + 0^m039 \sin (q + 254^\circ)$$

Phase	Afwijking		W.—B.	Phase	Afwijking		W.—B.
0^d2	$+ 0^m01$	(120)	$+0^m047$	2^d2	$+ 0^m03$	(123)	$- 0^m011$
0.6	— 06	(197)	— 031	2.6	+ 03	(179)	— 002
1.0	— 02	(152)	— 012	3.0	00	(168)	— 012
1.4	— 01	(126)	— 025	3.4	— 03	(169)	— 018
1.8	+ 09	(126)	+ 056	3.8	— 02	(150)	+ 011

De middelbare fout van een middental is 0^m033. Daar een positief teeken hier eene grootere helderheid van de poolster beduidt, ligt het maximum op de phase $2^d.16 \pm 0^d.24$. Het nulpunt der phase is door de formule J. D. 2400000 + 3.9683 E aangegeven; voor $E = 2073$ wordt dit J.D. 2408226.29, zoodat het tijdstip van maximum wordt

J. D. 2408228.45 ± 0.24.

III.

Stellen wij de totnogtoe verkregen uitkomsten voor de lichtwisseling van α Ursae minoris samen en vergelijken wij ze met de door HERTZSPRUNG gegeven formule voor de maxima:

J. D. 241 8985.86 + 3.9681 E

dan vinden wij het volgende, waarbij ik de twee eerste cijfers van de Juliaansche datums der maxima weglaat:

[1]) Harvard Circular Nr. 174, Astronomische Nachrichten 4597 (Bd. 192. S. 219).

Jaar	E.	*Waargenomen*	*W—B*	*Amplitudo*	*Waarnemer*
1879	— 2845	07696.57 ± 0.14	— 0^d.05	0^m.056 v.	MÜLLER
1881	— 2711	08228.45 ± 0.24	+ 0 .11	0 .078 v.	HARVARD
1894	— 1497	13045.81 ± 0.08	+ 0 .20	0 .057 v.	PANNEKOEK
1910	0	18985.86 ± 0.08	0 .00	0 .171 ph.	HERTZSPRUNG
1911	(+ 100)	18985.94 ± 0.09	+ 0 .08	0 .078 s.	STEBBINS

Beproeft men met deze gegevens de formule van HERTZSPRUNG te verbeteren, zoo vindt men (als gewichten 2, 1, 4, 4, 4 aannemend) als correctie:

$$+ 0^d.07 (\pm 0^d.06) - 0.00001 (\pm 0.00004) E$$

Voor de lengte der periode wordt dus juist de waarde gevonden welke naar HERTZSPRUNG was aangenomen. De waarschijnlijkste formule voor de maximumtijden van α Ursae minoris wordt nu:

$$\text{J. D. } 241\,8985{,}93 (\pm 0{,}06) + 3{,}96809\, E (\pm 0\,00004).$$

Microbiologie. — De Heer BEIJERINCK biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. N. L. SÖHNGEN: „*Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben.*"

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

Door de volgende onderzoekingen is aangetoond, dat de chemisch zoo moeilijk aantastbare koolwaterstoffen der paraffinereeks [1]) onder den invloed van het mikrobenleven gemakkelijk worden geoxydeerd tot koolzuur en water.

De bakteriënsoorten, welke deze koolwaterstoffen oxydeeren, vermogen eveneens de in scheikundige samenstelling weinig van de paraffinen verschillende vetzuren te verbranden, terwijl bijna alle soorten vetten kunnen ontleden door lipaseafscheiding.

De meeste vetsplitsende schimmels groeien niet of uiterst slecht van paraffine. Door RAHN [2]) is een witte *Penicillium* beschreven

[1]) Als koolwaterstoffen werden voor deze proefnemingen paraffine (GRÜBLER, smeltpunt 50° C.), paraffineolie (MERCK), vaseline, petroleum (Amerikaansche en Russische) en benzine gebruikt. Naast de gewone handelspetroleum bezigde ik ook dikwijls een meer gezuiverd produkt, dat daaruit op de volgende wijze verkregen was. Amerikaansche petroleum werd met zwavelzuur S.G. 1,84 geschud onder herhaald ververschen van het zwavelzuur daarna met kaliloog, weer met zuur en nog eens met loog behandeld, vervolgens werd de petroleum op natrium gedroogd en gedistilleerd. De fractie 150°—250° (welke stikstofvrij was) diende na verwijdering eener geringe hoeveelheid daarin aanwezig zwaveligzuur door kaliloog, als mikrobenvoedsel.

[2]) RAHN, Ein Paraffin zersetzender Schimmelpilz. Centralblatt für Bakt. 2 Abt. S. 382, 1906.

welke paraffine als koolstofbron kan gebruiken, daarentegen zouden bakteriën volgens dezen onderzoeker niet van deze koolwaterstoffen kunnen groeien.

Hoewel de bij mijne onderzoekingen geïsoleerde paraffinenaantastende bakteriënsoorten in 't algemeen lipase afscheiden, is daaronder een groep interessante mikroben, welke de paraffinen krachtig oxydeeren, daarentegen het vermogen missen om vetten te splitsen en daardoor eene bijzondere beteekenis verkrijgen.

De naar mijne meening meest overzichtelijke indeeling, al mag zij eenigszins willekeurig zijn, schijnt mij derhalve deze bakteriën te verdeelen in twee groepen n.l. een groep vetsplitsende, en een groep niet vetsplitsende, paraffinenoxydeerende bakteriën.

Tot de eerste groep behooren: *B. fluorescens liquefaciëns*, *B. pyocyaneus*, *B. punctatus*, *B. fluorescens non liquefaciëns*, *B. Stutzeri*, *B. lipolyticum* α, β, γ en δ, de hieronder beschreven *Micrococcus paraffinae* en andere vetsplitsende mikroben.

Tot de tweede groep behooren een aantal hieronder beschreven soorten van het geslacht *Mycobacterium* [1]).

Oxydatie in ruwkulturen.

De oxydeerbaarheid van petroleum, paraffine, vaseline en benzine werd op de volgende wijze vastgesteld.

Aan 100 cM³ van een kultuurvloeistof bestaande uit: duinwater 100, bikaliumphosphaat 0,05, chloorammonium 0,05 in Erlenmeyerkolven van $\pm$ 450 cM³ inhoud, werd ongeveer één procent van een der koolwaterstoffen toegevoegd; deze kultuurstof geënt met ongeveer een gram tuingrond en bij 20°, 28° en 37° geplaatst.

Na twee dagen is meestal reeds in de bij 28° en 37° geplaatste kolven mikrobengroei waar te nemen; na ongeveer 7 dagen in die geplaatst bij 20°. De mikrobenontwikkeling neemt nu snel toe zoodat de kultuurvloeistof zeer troebel wordt tengevolge van het groote aantal mikroben, dat daarin ten koste van de koolwaterstoffen is gegroeid. De groei in deze kulturen en in de overentingen daarvan in overeenkomstige kultuurvloeistoffen is verrassend krachtig; de druppeltjes der koolwaterstoffen zijn omgeven door een dikke slijmige laag mikrobenmateriaal. Geringe hoeveelheden der koolwaterstoffen als

[1]) A. Weber, Ueber die Tuberkelbazillen ähnlichen Stäbchen und die Bazillen des Smegma's. Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsambte 1903. Bd. 19. S. 251. Neumann und Lehmann, Grundrisz der Bakteriologie. 5e Auflage 1912. S. 619.

koolstofbron toegevoegd verdwijnen tengevolge van de mikrobenwerking geheel uit het kultuurmedium.

Uit deze waarnemingen volgt, dat petroleum, paraffineolie, paraffine, vaseline en benzine door bakteriën kunnen worden geoxydeerd.

Hiermede is de verklaring gegeven voor het verdwijnen der massa's petroleum aan het oppervlak der kanalen, welke dagelijks door motorbooten en op andere wijze daarin worden gebracht en voor het verdwijnen dezer verbindingen uit het afvalwater der petroleumraffinaderijen.

Isolatie der bakteriën.

De isolatie der paraffinen oxydeerende bakteriën geschiedde door de boven beschreven ruwkulturen op kultuurplaten uit te strijken, bestaande uit:

Uitgewasschen agar 2 of gel.
(gelatine 10)
bikaliumphosphaat 0,05
chloorammonium 0,05
magnesiumsulfaat 0,05
gedistilleerd water 100.

Aan dezen kultuurbodem werd als koolstofbron de op de beschreven wijze gezuiverde petroleum als damp toegevoerd uit een schaaltje, dat op den deksel in de omgekeerde kultuurdoos was geplaatst.

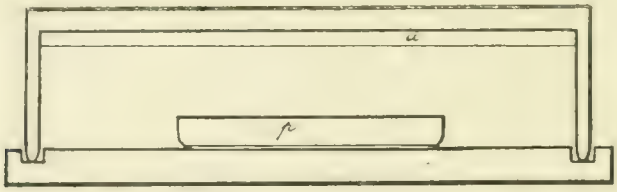


Fig. 1. Kultuurmethode op uitgewasschen agar *a* met petroleumdamp uit schaaltje *p*.

Op deze wijze groeien de paraffinen oxydeerende bakteriën, welke zich alle met dezen gezuiverden petroleumdamp als koolstofbron zeer goed ontwikkelen alleen op den agarbodem tot koloniën en kunnen daarvan zeer gemakkelijk worden geïsoleerd.

De groei dezer mikroben is op den beschreven kultuurbodem zeer krachtig; de bakteriën verbruiken behalve den direct door hen op-

genomen petroleumdamp, ook de om de kolonie neergeslagen petroleum, welke een iriseerend laagje op het agaroppervlak vormt.

Op dezen kultuurbodem krijgen we door vergelijking van de snelheid waarmede de bakteriën groeien reeds een indruk van de intensiteit van het petroleum oxydeerend vermogen der soorten.

Ook door directe uitzaaiing van grond, grachtwater of andere materialen op deze platen, kunnen verschillende soorten, welke zich niet in de beschreven vloeistofkulturen ophoopen, geïsoleerd worden; tevens is het langs dezen weg mogelijk het aantal paraffinen oxydeerende mikroben in een bakteriënhoudend materiaal te bepalen. Zoo werden in een gram tuingrond te Delft ± 50.000, in een cM^3 grachtwater ± 8000 paraffinen oxydeerende mikroben geteld, die komen dus zeer algemeen verspreid in de natuur voor.

De bovenbeschreven kultuurmethode zal in 't algemeen kunnen worden aangewend bij onderzoekingen over de assimileerbaarheid van vluchtige verbindingen door microörganismen.

Tot nader onderzoek werden de kulturen behalve op bovengenoemde platen, tevens op bouillongelatine of bouillonagar en op kultuurbodems van andere samenstelling uitgezaaid.

Ophooping van paraffinen-oxydeerende soorten bij verschillende temperaturen.

Indien de beschreven kulturen, bestaande uit duinwater, anorganische zouten en een der genoemde koolwaterstoffen, geïnfecteerd met tuingrond, bij temperaturen tusschen 15° en 25° worden geplaatst en de overentingen ook bij deze temperaturen worden gekultiveerd, komen daarin voornamelijk *B. fluorescens liquefaciëns* *B. punctatus* en andere smeltende soorten op den voorgrond waarnaast echter ook vetsplitsende niet smeltende bakteriën en mikrokokken voorkomen, die alle op vleeschbouillongelatine te onderscheiden zijn.

In de bij 26°—30° geplaatste kolven is het aantal smeltende bakteriën nog zeer groot, maar toch komen niet smeltende soorten meer op den voorgrond dan bij de lagere temperaturen. Tevens begint in deze kulturen maar vooral bij 30°—37° de niet vetsplitsende groep der paraffinen oxydeerende soorten, de mycobacteriën, zich te ontwikkelen, welke door morphologische eigenschappen en pigmentvorming zeer de aandacht trekken.

Van het geslacht *Mycobacterium* werden door middel van deze kultuurmethode witte, bruine, gele, roode en roodbruine soorten geisoleerd. Bij 37° C. ontwikkelde zich in de kulturen met paraffine

als koolstofbron meestal een vetsplitsende, paraffinen zeer krachtig oxydeerende mikrokok in reinkultuur, welke *Micrococcus paraffinae* genoemd werd, die in eigenschappen, behalve den vorm, overeenkomt met de vroeger door mij beschreven *B. lypolyticum a.*[1])

Wordt inplaats van tuingrond, gracht- of rioolwater als infectiemateriaal gebezigd, dan is de groei van fluorescenten en *B. pyocyaneus* meestal zoo krachtig, dat de bovengenoemde bakteriesoorten somtijds niet op den voorgrond komen, dikwijls geheel overwoekerd worden.

Bij infectie met gepasteuriseerden grond (5 minuten bij 80° C.) heeft geen groei in de kulturen plaats, zoodat, onder de sporenvormende bakteriën in den kultuurgrond geen paraffinen oxydeerende soorten voorkomen.

Onder anaërobe voorwaarden worden paraffinen door bakteriën niet afgebroken.

Beschrijving der paraffinen oxydeerende mycobakteriën.

De paraffinen oxydeerende mycobakteriën zijn onbeweeglijk; in jonge kulturen (8 uur oude kultuur op vleeschagar bij 30° C.) hebben zij een staafvorm, lengte 4 μ—10 μ, breedte 0.5 μ—1.5 μ. Na deeling komt het zeer dikwijls voor, dat de twee nieuwe individuen over den deelwand los zijn van elkaar, maar nog op één punt van den zijwand aan elkaar vastzitten.

Zeer kenmerkend is het voorkomen van vertakkingen bij deze mikroben, welke aan bakteroïden herinneren gelijk we die bij *B. radicicola* aantreffen. Na eenige dagen kultuur op vleeschbouillonagar, of vleeschbouillongelatine of in kultuurvloeistoffen, gaan deze staafbakteriën over tot streptokokachtige organismen. De cellen van den streptokokvorm bezitten een diameter, welke gelijk is aan de breedte van den staafvorm. Uit den streptokokvorm ontstaat bij overenting eerst weder de staafvorm, daarna gaat deze in den streptokokvorm over.

Sporenvorming werd bij deze bakteriën niet waargenomen. Verhitting gedurende 5 minuten op 65° wordt niet verdragen.

Alle soorten scheiden slijm af. De groei der mycobakteriën, welke naar hun pigmentvormend vermogen op aardappelschijven of op vleeschgelatine onderscheiden worden in *Mycobacterium album*, *M. phleï* Lehmann en Neumann, *M. lacticola* L. en N., *M. rubrum*, is op verschillende voedingbodems zeer uiteenloopend zooals blijkt uit onderstaande tabel, waarin de resultaten van het onderzoek over den groei en de kleurstofvorming zijn vereenigd.

[1]) Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen 1911.

GROEI EN PIGMENTVORMING DER *MYCOBACTERIEN* OP VERSCHILLENDE VOEDINGSBODEMS.

		Vleesch-gelatine	*Aard-appel-schijven*	*Mout-gel.*	*Riet-suiker-gel.*	*Glukose-gel.*	*Lactose-gel.*	*Maltose-gel.*	*Manniet-gel.*	*Asparagine-gel.*	*Calc. malaat-gel.*	*Calc. butyraat-gel.*	*Calc. acetaat-gel.*	*Calc. formiaat gel.*
Mycobacterium	album	wit	witrose	witrose	wit	wit (zuur)	wit, zeer geringe groei	—	wit	wit	wit	als calc.	wit	—
	phleï	rood-bruin	rood-bruin	rood-bruin	—	oranje (zuur)	—	—	oranje, slechte groei	oranje-geel	oranje-geel	malaat-gel. maar	rood-bruin	—
	lacticola	geel	donker-geel	geel	geel, weinig groei	donker-geel(zuur)		—	geel	geel, weinig groei	geel	de groei is	geel	
	rubrum	donker-rood	donker-rood	donker-rood	—	donker-rood geen zuur		—	—	rood, weinig groei	rood	geringer	rood	—

Op aardappelschijven maken deze mikroben het meest pigment[1]) en groeien uitstekend, daarna is de groei op vleeschgelatine, moutgelatine en glucosegelatine het best. Een zeer goede voedingsbodem waarop een snelle ontwikkeling dezer mikroben plaats heeft, bleek vleeschgelatine of vleeschagar met 3°/₀ glucose te zijn.

Behalve van de bovengenoemde stoffen groeien de vetsplitsende bakteriën en de *Mycobakteriën* van humusverbindingen zonder dat deze ontkleurd worden. Als stikstofbronnen komen allereerst peptonen, daarna asparagine, chloorammonium en kaliumnitraat in aanmerking. Nitraat wordt tot nitriet gereduceerd; denitrificatie heeft niet plaats.

In vleeschwater 3°/₀ pepton wordt geen indol gevormd.

Vleeschwater 3°/₀ glucose wordt niet vergist.

Tyrosine wordt niet tot melanine afgebroken.

Aesculine en indian worden niet ontleed.

Ureum wordt alleen door *Mycobacterium album* gesplitst.

In zwakzure kultuurbodems wordt de groei belemmerd; deze is het best in neutrale of zwak alkalische media.

Bij de oxydatie der paraffinen worden organische zuren, waarschijnlijk vetzuren als tusschenproduct gevormd; zij zijn echter slechts in zeer geringe hoeveelheden in de kulturen aanwezig en worden blijkbaar nagenoeg even snel door de bakteriën geoxydeerd als zij daardoor gevormd worden. De zuurvorming uit de paraffinen kon echter worden aangetoond met behulp der uitgewasschen agarplaten waaraan een weinig congorood was toegevoegd, of waarin eene geringe hoeveelheid phosphorzurekalk was geprecipiteerd. In 't eerste geval ontstonden om de entstreepen der bakteriën blauwe, in 't tweede geval heldere velden.

Snelheid der petroleum- en paraffine oxydatie.

De snelheid waarmede *Mycobacterium album, m. rubrum, Micrococcus paraffinea* en *B. fluorescens liquefaciëns,* welke tot de krachtigst paraffinen-oxydeerende mikroben behooren, petroleum oxydeeren, werd bepaald door weging van de hoeveelheid koolzuur, die in een bepaalden tijd werd gevormd.

De directe bepaling van de petroleumvermindering stuitte op het bezwaar, dat bij het proces steeds petroleum verdampt.

De bepaling van het gevormde koolzuur werd op de volgende wijze uitgevoerd.

[1]) De kleurstof van *Mycobacterium rubrum* is waarschijnlijk carotine, zij is bestendig tegen zoutzuur (38°/₀), kaliloog en ammoniak; lost in chloroform en aether op en wordt door zwavelzuur (s.q. 1.86) donkerblauw gekleurd; hierop maakte Prof. Beijerinck mij opmerkzaam.

Een Erlenmeyerkolf van één liter inhoud, voorzien van een ingeslepen stop met een glazen buis verticaal tot dicht bij den bodem rijkend en een zijbuis, diende als kultuurvat. Hierin werden ±200 cM³ eener steriele kultuurvloeistof, bestaande uit gedistilleerd water en anorganische zouten en 2 cM³ steriele petroleum gebracht.

De verticale glazen buis stond in gemeenschap met een groote U-buis gevuld met natronkalk; de zijbuis was verbonden met een serie apparaatjes, achtereenvolgens bestaande uit een kaliapparaatje gevuld met zwavelzuur, een U-buis met kralen en paraffine-olie (voor het tegenhouden van petroleumdamp), een U-buis met chloorcalcium, een kaliapparaatje met kaliloog en een chloorcalciumbuisje om het gevormde koolzuur te wegen, en een U-buisje met chloorcalcium voor contrôle waaraan een waterstraalluchtpomp was verbonden. Wordt de kraan van de luchtpomp geopend, dan stroomt koolzuurvrije lucht door de kultuurvloeistof en staat het medegenomen, gedroogde koolzuur, dat in de kultuur is ontstaan aan het kaliapparaatje af.

Gedurende 24 uur ontstaan in de kultuur indien deze bij 28° geplaatst wordt en geïnfecteerd is.

	Milligr. koolzuur
Mycobacterium album	55
Mycobacterium rubrum	41
M. paraffinae	34
B. fluorescens liquefaciëns	27
Ruw kultuur	93

Ongeveer een derde deel van het koolzuurgewicht beantwoordt aan de geoxydeerde petroleum.

De bepaling van de snelheid, waarmede paraffine door deze bakteriën geoxydeerd werd, geschiedde door de gewichtsvermindering tengevolge van oxydatie door de bakteriën van twee gram in gedistilleerd water en anorganische zouten zeer fijn verdeelde paraffine na een maand kultuur bij 28° C. vast te stellen.

De rest van de oorspronkelijk toegevoegde hoeveelheid paraffine werd opgelost in petroleumaether, hiervan een bepaald deel genomen, waaruit na verdamping de teruggebleven hoeveelheid paraffine gewogen werd.

Gedurende één maand kultuur werden geoxydeerd door

Mycobacterium album	300
„ *rubrum*	330
Micrococcus paraffinae	180
B. fluorescens liquefaciëns	180
Ruw kultuur	540

Samenvatting der resultaten.

1. Paraffinen (petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine) kunnen door bepaalde mikrobensoorten als koolstof- en energiebron worden verbruikt en worden daarbij tot koolzuur en water verbrand. Als tusschenprodukten konden zuren worden aangetoond.

Deze bakteriën werden verkregen door middel der ophoopingsmethode met de genoemde stoffen als koolstofbron.

2. De bij deze processen betrokken mikroben behooren tot twee groepen.

a. Vetsplitsende algemeen in de natuur voorkomende bakteriën zooals *B. fluorescens liquefaciëns*, *B. pyocyaneus*, *B. punctatus*, *B. Stutzeri*, *B. lipolyticum*, *M. paraffinae* en andere.

b. Niet vetsplitsende, behoorende tot het geslacht *Mycobacterium*, eveneens algemeen verspreid, waarvan de volgende soorten onderscheiden werden: *Mycobacterium album*, *phleï*, *lacticola* en *rubrum*.

3. Door de paraffinen oxydeerende soorten worden gemiddeld 15 mG. petroleum en 8 mG. paraffine per 24 uur bij 28° C. en per 2 dM² kultuurvloeistofoppervlak geoxydeerd.

Mikrobiologisch Laboratorium der Technische Hoogeschool.

Scheikunde. — De Heer Holleman biedt namens den Heer A. Smits een mededeeling aan: „*De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der allotropie.*"

(Mede aangeboren door den Heer J. D. van der Waals).

Reeds eenigen tijd geleden viel het mij op, dat het bovengenoemde verschijnsel, waarvoor tot heden nog geen bevredigende verklaring gegeven is kunnen worden, in het licht van de theorie der allotropie op plausibele wijze kan worden uitgelegd. Daartoe behoeft men n.l. slechts aan te nemen, dat, zooals genoemde theorie verlangt, de metalen in den regel uit verschillende molecuulsoorten zijn opgebouwd, die over 't algemeen t. o. v. allerlei chemische reagentia een verschillend reactie-vermogen bezitten, zoodat de eene molecuulsoort sneller zal inwerken dan de andere. In dit geval zal bij chemische inwerking het innerlijk evenwicht in het oppervlak van het metaal verbroken worden, en het zal nu afhangen van de snelheid, waarmede

zich het innerlijk evenwicht weer herstelt, of daarbij al dan niet iets bijzonders optreedt.

Neemt men ijzer tot voorbeeld, waarvan de opwarmingskromme van de vaste stof de aanwezigheid van verschillende moleeuulsoorten verraadt [1]), en dompelen wij dit in sterk salpeterzuur, dan gebeurt naar mijn meening het volgende:

De eene moleeuulsoort wordt snel opgelost, doch de andere niet.

Neemt men nu aan, dat de door het salpeterzuur afsplitsende zuurstof, welke wellicht voor een deel in het ijzer oplost, als negatieve katalysator voor de instelling van het innerlijk evenwicht werkt, dan zal in het oppervlaktelaagje van het ijzer alleen de niet oplosbare moleeuulsoort achterblijven. Neemt men nu de ijzeren plaat uit het salpeterzuur en spoelt men haar met water af, dan blijkt, dat het ijzer allerlei bekende ijzerreacties niet meer geeft. De sterk metastabiele toestand in het oppervlak kan nu echter door een slag, door het aanbrengen van een magnetisch veld, door kontakt met positieve katalysatoren, en ook nog op andere wijze plotseling worden opgeheven; de inactieve moleeulen zetten zich dan weer om in de actieve, en de gewone ijzerreacties zijn weergekeerd. Dit laat zich op allerlei interessante wijzen demonstreeren. De periodieke veranderingen van den potentiaalsprong bij electrolyse van zuren met ijzer als anode [2]) laten zich op dergelijke wijze verklaren; dit zal, naar ik hoop, spoedig in een volgende mededeeling zal kunnen worden besproken.

Er zijn onder de oudere hypothesen opvattingen te vinden, die eenige verwantschap met de hier gegeven verklaring toonen, doch doordat de voorstellingen omtrent het wezen van den vasten toestand slechts uiterst vaag waren, en een algemeen gezichtspunt ontbrak, hebben zij niet de gedaante kunnen aannemen, die tot een bevredigende verklaring leidde [3]).

[1]) Zie Benedicks „On allotropy in general and that of iron in particular. Journal of the Iron and Steel Institute" N°. 11, 1912 p. 242.

[2]) Adler. Z. f. phys. Chem. **80**, 285 (1912).

[3]) Wij kunnen verwachten, dat het in de naaste toekomst zal blijken, dat het mogelijk is, ook in vele andere gevallen door gebruikmaking van oplosmiddelen of chemische reagentia, de komplexiteit ook van die stoffen aan te toonen, die tot heden, als uitsluitend unair zich gedragende lichamen bekend staan.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, Jan. 1913.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: *„Over reactiesnelheden en evenwichten."*

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

1. In eene vroeger verschenen verhandeling heb ik gemeenschappelijk met Prof. KOHNSTAMM het verband nagegaan tusschen de reactiesnelheid en de thermodynamische potentialen der aan de reactie deelnemende stoffen.[1]) Het is daarbij gebleken, dat de snelheid van eene omkeerbare reactie kan worden weergegeven door de uitdrukking:

$$-\frac{dc}{dt} = C\left(e^{\frac{\mu_I - F}{RT}} - e^{\frac{\mu_{II} - F}{RT}}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (1)$$

waarin μ_I de som der moleculaire thermodynamische potentialen van de stoffen van het eerste lid, μ_{II} de som der potentialen van de stoffen van het tweede lid der reactievergelijking voorstelt. De constante C geeft rekenschap van de keuze der eenheden van concentratie en tijd en is dus voor alle reacties bij gebruik der zelfde eenheden even groot. Van de functie F hebben wij aangetoond, dat ze voor beide deelsnelheden dezelfde waarde bezit, dat ze onafhankelijk is van tijd en volume en dat ze met beide systemen vóór en na de reactie gelijkelijk in verband staat. Daar verder in de grootheid F energie- en entropiegrootheden moeten voorkomen, hebben wij duidelijk trachten te maken, dat in het algemeen bij chemische reacties „tusschentoestanden" moeten worden aangenomen en hebben wij het als mogelijk uitgesproken, dat de energie en entropie dezer tusschentoestanden de eenige van den aard der stoffen afhankelijke grootheden zijn, welke in de functie F voorkomen. Met entropie is hier de „concentratievrije" entropie bedoeld; wij hebben immers in onze geciteerde verhandeling aangetoond, dat F bij gasreacties en bij reacties in verdunde oplossingen van de concentraties onafhankelijk is en derhalve geen termen kan bevatten, welke afkomstig zijn van het paradox van GIBBS. De grootte der beide deelsnelheden zou dus volgens deze opvatting worden bepaald door het verschil in energie en (concentratievrije) entropie van de reageerende stoffen en den tusschentoestand. Deze m.i. zeer voor de hand liggende aanname komt dus hierop neer, dat zoowel het energieverschil als het entropieverschil tusschen het eerste en het tweede systeem in twee deelen

[1]) Deze Verslagen Jan. 1911, p. 878.

moet worden gesplitst; het ééne deel geeft dan de energie- en entropieverschillen van het eerste systeem met den tusschentoestand, het andere de verschillen van het tweede systeem met dien tusschentoestand aan.

Eene dergelijke splitsing is, wat de energiewaarden aangaat, reeds door VAN 'T HOFF in de Etudes de dynamique chimique voorgesteld en in den laatsten tijd heeft ook TRAUTZ eene analoge splitsing der energiewaarden beproefd, zooals wij ook reeds in onze vorige verhandeling vermeldden. Terwijl nu TRAUTZ in zijn eerste verhandelingen over reactiesnelheden eene *algemeen* geldige splitsing mogelijk achtte, waartegen wij in de geciteerde verhandeling meenden te moeten opkomen, heeft TRAUTZ in zijne latere verhandelingen ook van reactie tot reactie verschillende wegen als mogelijk ingevoerd en daarmede verschillende splitsingen, zoodat, wat de energiewaarden aangaat, het verschil tusschen onze beschouwingen en die van TRAUTZ voor een deel zijn verdwenen. Toch blijft ook in dit opzicht nog verschil in opvatting bestaan, daar TRAUTZ de energiesplitsing uitvoert bij het absolute nulpunt en het m.i. meer voor de hand ligt het energieverschil bij de reactietemperatuur voor den gang der reactie aansprakelijk te stellen. In deze quaestie is voorloopig stellig nog geene definitieve beslissing te verkrijgen, daar het meerendeel der grootheden, dat in de uitdrukkingen voor de reactiesnelheid voorkomt, nog niet met voldoende nauwkeurigheid is gemeten of soms zelfs niet voor directe meting vatbaar is.

Wat de entropiesplitsing aangaat is het verschil tusschen de genoemde opvattingen nog grooter. Terwijl TRAUTZ eene entropiesplitsing niet uitvoert en de absolute waarde der entropie van het reageerende systeem in de snelheidsvergelijking invoert, daarbij gebruik makende van de dampdrukintegratieconstanten, lijkt ons ook voor de entropie eene analoge splitsing noodzakelijk, vooral wanneer wij ons aansluiten bij de opvattingen, welke BOLTZMANN over chemische werkingen in zijne Gastheorie heeft geuit.

Aan het voorbeeld van het chloorknalgasevenwicht hebben wij in de geciteerde verhandeling duidelijk gemaakt, hoe wij ons de daarbij optredende tusschentoestanden meenden te moeten voorstellen. Plaatsen wij ons op het standpunt der BOLTZMANN'sche theorie, dan moeten wij aannemen, dat de beide waterstofatomen in het waterstofmolecuul zijn gebonden, doordat de „kritische Räume" van de beide waterstofatomen elkaar geheel of gedeeltelijk bedekken en evenzoo voor de beide chlooratomen in het chloormolecuul. Denken wij ons nu de reactie tusschen een chloor- en een waterstofmolecuul, dan moeten wij ons voorstellen, dat de beide moleculen elkaar zóó

dicht naderen, dat de vier kritische Räume van de vier atomen geheel of gedeeltelijk gaan samenvallen, zoodat dus de vier atomen zich in elkaars werkingssfeer bevinden. Na dezen tusschentoestand treedt dan eene scheiding op van de „kritische Räume" der waterstofatomen en van de chlooratomen onderling, terwijl de ongelijksoortige atomen gebonden blijven. De energiegrootheid in F moet dus de energie zijn, welke heerscht, wanneer de vier „kritische Räume" samenvallen, terwijl de entropiewaarde rekening moet houden met het volume der samenvallende Räume.

Wanneer wij nu bedenken, dat het energieverschil tusschen de reageerende stoffen en den tusschentoestand evenmin als elke andere chemische energieverandering aprioristisch te berekenen is en dat ons tot nu toe ook geen middel ten dienste staat de volumina der kritische Räume met behulp der eigenschappen der stoffen te voorspellen, dan is het duidelijk, dat wij bovenstaande beschouwingen niet anders kunnen toetsen dan door na te gaan, of wij plausibele energie- en entropiewaarden aan de tusschentoestanden kunnen toeschrijven om met het bekende feitenmateriaal in overeenstemming te komen. Wel legt het warmtetheorema van NERNST, in den vorm zooals het door PLANCK wordt opgevat, de entropiewaarden van vaste stoffen bij het absolute nulpunt vast, zoodat de entropieconstanten der gassen met de dampdrukintegratieconstanten in verband worden gebracht, maar ook al is men van de juistheid van het warmtetheorema overtuigd, levert toch de onvoldoende kennis der soortelijke warmten tot nu toe een te groot bezwaar om entropiën à priori te berekenen. Wat de entropieverschillen met de tusschentoestanden aangaat, is eene dergelijke berekening à fortiori onmogelijk, daar de ons bekende feiten er m.i. op wijzen, dat deze tusschentoestanden bij verschillende reacties sterk varieeren en bijv. door katalysatoren sterk worden beïnvloed.

Wanneer wij nu nagaan, wat het feitenmateriaal ons betreffende de tusschentoestanden kan leeren, dan willen wij in de eerste plaats nagaan of de energie in den tusschentoestand grooter of kleiner is dan in begin- of eindtoestand of dat ze misschien tusschen deze beide laatste waarden inligt. Om deze vraag te beantwoorden, wil ik, om de beschouwingen zoo eenvoudig mogelijk te houden, eene afloopende reactie beschouwen in een verdund gasmengsel. In dit geval heeft de tweede deelsnelheid eene verwaarloosbaar kleine waarde ten opzichte van de eerste. De snelheid van de reactie wordt dan derhalve weergegeven door:

$$-\frac{dc}{dt} = C e^{\frac{\mu_f - F}{RT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Vullen wij nu de waarde van μ_I voor het verdunde gasmengsel, welke blijkens onze vorige verhandeling kan worden voorgesteld door:

$$\mu_I = \Sigma r_I \varepsilon_{0_I} - T\Sigma r_I \eta_{0_I} + \Sigma r_I \int c_{v_I} dT - T\Sigma r_I \int \frac{c_{v_I}}{T} dT + \left. \begin{array}{l} \\ + RT\Sigma r_I \ln c_I + RT\Sigma r_I \end{array} \right\} \quad . \quad (3)$$

in vergelijking 2 in, waarbij wij voor F schrijven $\varepsilon_t - T\eta_t$, waarin ε_t en η_t de bovengenoemde energie- en entropiewaarden der tusschentoestanden voorstellen en waarbij wij de concentratiefuncties als afzonderlijke factor afzonderen, dan krijgen wij:

$$\frac{dc}{dt} =$$

$$= Ce \frac{\Sigma r_I \varepsilon_{0_I} - T\Sigma r_I \eta_{0_I} + \Sigma r_I \int c_{v_I} dT - T\Sigma r_I \int \frac{c_{v_I}}{T} dT + RT\Sigma r_I - \varepsilon_t + T\eta_t}{RT} \pi c_I \quad (4)$$

In deze vergelijking stelt πc_I het gedurig product der concentraties van de reageerende stoffen voor. De factor van πc_I is de zoogenaamde snelheidsconstante en wordt gewoonlijk voorgesteld door de letter k. Maken wij nu de waarde van $\ln k$ op en differentieeren wij deze naar T, dan vinden wij:

$$\frac{d\ln k}{dT} = -\frac{\Sigma r_I \varepsilon_{0_I} + \Sigma r_I \int c_{v_I} dT}{RT^2} + \frac{\varepsilon_t}{RT^2} - \frac{1}{RT}\left(\frac{d\varepsilon_t}{dT} - T\frac{d\eta_t}{dT}\right) \quad (5)$$

Hebben nu ε_t en η_t de beteekenis van energie en (concentratievrije) entropie van den tusschentoestand, dan is de laatste term van het tweede lid van vergelijking 5 nul; dit is duidelijk, wanneer wij bedenken, dat $F = \varepsilon_t - T\eta_t$ geene volumefuncties bevatten kan. Vergelijking 5 reduceert zich derhalve tot:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_I}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin ε_I de energie van het eerste systeem bij de reactietemperatuur voorstelt.

Keeren wij nu tot de omkeerbare (gas-)reactie terug, dan zullen voor de beide deelsnelheden derhalve de betrekkingen bestaan:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_I}{RT^2} \quad \text{en} \quad \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_{II}}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De splitsing van het energieverschil $\varepsilon_I - \varepsilon_{II}$ in twee stukken $\varepsilon_I - \varepsilon_t$ en $\varepsilon_t - \varepsilon_{II}$ komt hier derhalve duidelijk te voorschijn. Bedenken wij nu, dat in het algemeen de snelheid van chemische reacties met de temperatuur toeneemt, dan is het duidelijk, dat

ε_t grooter dan ε_I en ε_{II} zal zijn. De energie der tusschentoestanden is derhalve grooter dan de energiën van de systemen vóór en na de reactie. Dit resultaat dwingt ons derhalve tot de volgende voorstelling: Bij het samenvallen der „kritische Räume" der reageerende moleculen heeft energiewinst plaats, m. a. w. er wordt arbeid verricht tegen *afstootende* krachten; de tusschentoestand bezit derhalve een *maximum* van potentieele energie.

Bij nadering van moleculen tot elkaar treedt, zooals bekend, aantrekking op; dit deed ons in onze vorige verhandeling vermoeden, dat de tusschentoestand een *minimale* potentieele energie zou bezitten. Blijkens bovenstaande beschouwing worden de aantrekkende krachten bij een dusdanigen afstand, dat de „kritische Räume" in elkander dringen, overheerscht door „afstootende krachten", die zich derhalve tegen het indringen in de werkingssfeer verzetten.

Eene dergelijke conclusie betreffende de energie der tusschentoestanden komt ook reeds in de eerste verhandelingen van TRAUTZ voor. Hij stelde zich daarbij voor, dat de tusschentoestand bestaat uit vrije atomen. Het is dan duidelijk, dat deze toestand meer energie bevat dan begin- en eindtoestand, daar immers voor dissociatie in atomen warmte noodig zal zijn; dat TRAUTZ deze splitsing uitvoert bij het absolute nulpunt brengt hierbij geen principieele wijziging. Deze quaestie hangt immers samen met de vraag, of men bij deze tusschentoestanden van soortelijke warmten of, wat op het zelfde neerkomt, van eene gemiddelde energiewaarde bij een bepaalde temperatuur mag spreken. En voor zoover bekend veroorzaakt het temperatuurverschil tusschen de reactietemperatuur en het absolute nulpunt gewoonlijk geen omkeer in het teeken van chemische warmteeffecten.

2. Alvorens nu op eene nadere discussie der energie- en entropiewaarden der tusschentoestanden in te gaan, wil ik hier enkele beschouwingen inlasschen over de energie- en entropieverschillen tusschen de systemen vóór en na de reactie, daarbij verwijzende naar eene vroeger in deze Verslagen verschenen verhandeling over gas-evenwichten[1]). De algebraïsche som der entropiën van de aan een gasreactie deelnemende stoffen werd in de geciteerde verhandeling voorgesteld door:

$$\Sigma nH = \Sigma nH_{T=1} + \Sigma n \int_1^T \frac{c_p}{T} dT - R \Sigma n \ln c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

[1]) Deze Verslagen. Dec. 1911. p. 761.

Indien wij de beide eerste termen van het tweede lid van verg. 8 samenvatten en voorstellen door $\Sigma nH_{v=1}$ (de „concentratievrije entropie"), dan gaat deze vergelijking over in:

$$\Sigma nH = \Sigma nH_{v=1} - R\,\Sigma n\,ln\,c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

De evenwichtsconditie voor het gasmengsel luidt volgens de geciteerde verhandeling:

$$\Sigma n\mu = \Sigma nE - T\Sigma nH + \Sigma nRT = 0.$$

Voeren wij hierin de concentratievrije entropie in, dan kan deze vergelijking als volgt worden geschreven:

$$\Sigma nE - T\Sigma nH_{v=1} + RT\Sigma n\,ln\,c + \Sigma nRT = 0.$$

Indien wij nu $\Sigma n\,ln\,c$ door $ln K_c$ aanduiden, waarin derhalve K_c de zoogenaamde evenwichtsconstante (in concentraties) voorstelt, dan is:

$$RT\,ln K_c = -\Sigma nE + T\Sigma nH_{v=1} - \Sigma nRT \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Differentieeren wij deze vergelijking na deeling door RT naar T, dan vinden wij gemakkelijk de bekende vergelijking van VAN 'T HOFF:

$$\frac{d\,ln K_c}{dT} = \frac{\Sigma nE}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Stellen wij ons nu voor, dat ΣnE een zeer zwakke temperatuurfunctie is en practisch over een beperkt temperatuurtraject constant gesteld mag worden, dan levert verg. 11 bij integratie:

$$ln K_c = -\frac{\Sigma nE}{RT} + C. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Vergelijken wij verg. 12 met 10, dan blijkt, dat onder deze veronderstelling ook de concentratievrije entropie onafhankelijk van de temperatuur mag worden gesteld. Deze conclusie is trouwens ook duidelijk, indien wij bedenken, dat zoowel de verandering van ΣnE als die van $\Sigma nH_{v=1}$ met de temperatuur uitsluitend door de waarde van Σnc_v wordt bepaald. Indien derhalve werkelijk de waarde van Σnc_v in een bepaald temperatuurtraject verwaarloosbaar klein is, dan kunnen de waarnemingen in dit traject worden weergegeven door vergelijking 12, waarin twee constanten optreden: $\frac{\Sigma nE}{R}$, de door de gasconstante gedeelde energieverandering en C, welke de entropieverandering en de gasconstante bevat.

En omgekeerd zal men, wanneer het blijkt, dat de evenwichtsconstante als functie van de temperatuur in eene vergelijking als 12 met twee constanten kan worden weergegeven, in de waarde dezer constanten een maat vinden voor de energieverandering en voor de entropieverandering bij de reactie. Stelt men derhalve in

ééne graphische voorstelling $RlnK_c$ als functie van $\frac{1}{T}$ voor en in een tweede $TlnK_c$ als functie van T en leveren de waarnemingen in de eerste graphische voorstelling eene rechte lijn, dan is dit ook het geval in de tweede. De helling van de lijn in de eerste voorstelling levert de energiewaarde, die in de tweede de waarde van C in verg. 12, dus de entropiewaarde, indien hierbij althans rekening wordt gehouden met het feit, dat C volgens vergelijking 10 tevens de gasconstante en Σn bevat. Stellen wij ons nu voor, dat de waarnemingen met zeer groote nauwkeurigheid zijn verricht, dan zal in het algemeen de kromme in de eerste graphische voorstelling van eene rechte afwijken. Verbinden wij nu twee punten uit deze graphische voorstelling, dan zal de helling van deze rechte lijn de energiewaarde aangeven, welke behoort bij eene temperatuur, welke tusschen die der beide verbonden punten inligt. Het zal dan duidelijk zijn, indien wij de energiewaarde op eene dergelijke wijze willen bepalen, dat de gevonden waarde des te minder van die, welke bij de beide waarnemingstemperaturen behoort, zal verschillen, naarmate Σnc_p kleiner is. De energiewaarde zal derhalve ook met de grootste relatieve nauwkeurigheid worden gevonden naarmate de energiewaarde zelf grooter is, d.w.z. de graphisch gevonden energie zal dan procentisch slechts weinig verschillen van de energiewaarden bij de waarnemingstemperaturen. Vult men nu de graphisch gevonden waarde in vergelijking 12 in en past men vergelijking 12 toe op de beide waarnemingstemperaturen, dan zal voor de ééne temperatuur een te groote, voor de andere een te kleine waarde voor het energieverschil zijn gekozen. Voor een temperatuur tusschen beide waarnemingstemperaturen in is de energiewaarde dan juist goed gekozen; voor deze temperatuur wordt derhalve door verg. 12 ook de juiste entropiewaarde geleverd. Bij gebruik van vergelijking 12 zullen derhalve ook de gevonden entropiewaarden bij de beide waarnemingstemperaturen eenigszins afwijken van de werkelijke.

Duiden wij de beide waarnemingstemperaturen aan door T_1 en T_2 en de temperatuur, waarvoor de graphisch gevonden energiewaarde geldt, door T_3 en denken wij ons de bij T_3 gevonden energiewaarde en de daarbij behoorende entropie in vergelijking 10 gesubstitueerd, dan kunnen wij ons afvragen, welke afwijking vergelijking 10 ons levert voor de waarden van K_c bij de temperaturen T_1 en T_2. De fout, welke wij in de energie maken, indien wij vergelijking 10 bij T_1 toepassen, bedraagt $\int_{T_1}^{T_3} \frac{d\Sigma nE}{dT} dT$, die in den entropieterm bedraagt

$T_1 \int_{T_1}^{T} \frac{d\Sigma nH_{v=1}}{dT} dT$. Indien wij nu bedenken, dat de energie en de entropie in het tweede lid van vergelijking 10 met tegengesteld teeken voorkomen en dat

$$\frac{d\Sigma nE}{dT} = T \cdot \frac{d\Sigma nH_{v=1}}{dT},$$

dan zien wij, dat deze beide fouten elkander in het tweede lid van vergelijking 10 grootendeels opheffen en dat derhalve ondanks deze benaderingen toch eene vrij nauwkeurige waarde van K_c kan worden gevonden. Dit feit verklaart waarom, ondanks eene merkbare waarde der soortelijke warmten, van vele gasevenwichten rekenschap gegeven kan worden met behulp van twee constanten, niet alleen over een klein, maar soms zelfs over een zeer groot temperatuurtraject, indien althans de waarnemingen niet bijzonder nauwkeurig zijn. Zoo kan bijvoorbeeld de dissociatieconstante van het stikstoftetroxyd worden aangegeven door eene vergelijking van de gedaante 12 (vergelijking van SCHREBER) en ook voor het koolzuurdissociatieëvenwicht kan, doordat de waarnemingsfouten hier betrekkelijk groot zijn, door de vergelijking 12 rekenschap worden gegeven over een temperatuurtraject van honderden graden.

Deze beschouwingen leeren ons dus, dat waarnemingen van evenwichtsconstanten ons bij betrekkelijk groote energie- en entropiewaarden in staat stellen deze vrij nauwkeurig te berekenen, maar dat over den temperatuurinvloed op energie en entropie gewoonlijk geen conclusie kan worden getrokken, daar de waarnemingsfouten daartoe gewoonlijk te groot zijn. Zoo stelt de bovengenoemde formule van SCHREBER ons in staat eene gemiddelde waarde te vinden voor de dissociatiewarmte van het stikstoftetroxyd en voor den „kritische Raum" van het NO_2-molecuul [1]), maar de invloed van de temperatuur op beide is uit de evenwichtsmetingen niet af te leiden.

3. Keeren wij nu tot de reactiesnelheden terug, dan kunnen wij de in de vorige paragraaf vermelde beschouwingen m.m. ook hier toepassen. Vergelijking 6, welke de afhankelijkheid van de snelheidsconstante met de temperatuur aangeeft, vertoont groote analogie met de evenwichtsvergelijking van VAN 'T HOFF (vergelijking 11). Is nu $\varepsilon_l - \varepsilon_l$ een zeer zwakke temperatuurfunctie, dan levert vergelijking 6 bij integratie:

[1]) BOLTZMANN. Gastheorie II. § 66.

$$ln\, k = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_t}{RT} - B \,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

waarin B blijkens vergelijking 4 weder behalve het entropieverschil geen andere constanten bevat, welke van den aard der stoffen afhangen. In dit geval is dus ook het entropieverschil tusschen begin- en tusschentoestand practisch onafhankelijk van de temperatuur. Ook hier kunnen wij derhalve graphisch $R\, ln\, k$ als funktie van $\frac{1}{T}$ afzetten en de energieverschillen tusschen begin- en tusschentoestand bepalen. Het ligt dus nu voor de hand na te gaan, of het feitenmateriaal betreffende reactiesnelheden kan worden weergegeven door vergelijkingen van den vorm 13, waarin $\varepsilon_I - \varepsilon_t$ en B als constanten worden beschouwd.

In zijne Etudes de dynamique chimique heeft VAN 'T HOFF voor het eerst eene uitdrukking gegeven voor de afhankelijkheid van de snelheidsconstante van de temperatuur. Aan de hand van zijne evenwichtsbetrekking (vergel. 11) sprak hij het vermoeden uit, dat voor de snelheidsconstante eene vergelijking zou gelden van de gedaante:

$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{A}{T^2} + B. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Deze vergelijking is in lateren tijd herhaaldelijk aan toetsing onderworpen, gewoonlijk echter voor reacties in verdunde oplossing. Allereerst doet zich derhalve de vraag voor of de beschouwingen, welke ons tot vergelijking 6 hebben geleid, ook mogen worden toegepast op verdunde oplossingen. Hoewel de geldigheid van 6 voor verdunde oplossingen niet streng te bewijzen is, lijkt mij eene toepassing ook voor deze reacties niet aan ernstige bezwaren onderhevig. Onze oorspronkelijke vergelijking 1 hebben wij immers in de geciteerde verhandeling aan reacties in verdunde oplossingen getoetst; zij bleek in staat van het reactiebeloop rekenschap te geven en de redenen, welke ons tot het aannemen van tusschentoestanden voerden, gelden onveranderd ook voor reacties in oplossing. De gedaante van verg. 6 doet ons dan ook vermoeden, dat deze algemeen zal doorgaan. De vergelijking van VAN 'T HOFF (verg. 11) geldt bovendien ook voor evenwichten in verdunde oplossing en het ligt derhalve stellig voor de hand, dat de splitsing van de energiewaarde voor alle reacties principieel op hetzelfde zal neerkomen.

De vergelijking van VAN 'T HOFF is nu gewoonlijk niet toegepast in de gedaante zooals ze door 14 wordt gegeven, maar in den vorm, welke ontstaat door in 14 òf A òf B nul te stellen. De uitdrukking, welke ontstaat door voor B nul in te voeren, is later door ARRHENIUS verdedigd en is gebleken met een groot deel van het feitenmateriaal

vereenigbaar te zijn. Stelt men echter in 14 B gelijk aan nul, dan krijgt men werkelijk door integratie vergelijking 13 en alle reactie-snelheden, welke aan de uitdrukking van ARRHENIUS voldoen, kunnen dus met behulp der beide constanten $\varepsilon_l - \varepsilon_l$ en B van vergelijking 13 worden weergegeven. Omgekeerd levert vergelijking 13 ons dus ook de mogelijkheid de energieverschillen, indien ze althans niet te klein zijn, vrij nauwkeurig te berekenen; de absolute waarde van het entropieverschil blijft echter onbekend, daar B o.a. de onbekende constante bevat, welke rekening houdt met de concentratie- en tijdseenheid; bovenstaande beschouwingen wijzen er echter op, dat B behalve het entropieverschil geen andere van den aard der stoffen afhankelijke constanten zal bevatten. In volkomen analogie met het slot van § 2 kunnen wij ook hier weer besluiten, dat metingen van reactie-snelheden ons geen rekenschap kunnen geven, indien ze althans niet zeer nauwkeurig zijn uitgevoerd, of het energieverschil en het entropieverschil van de temperatuur afhankelijk is.

In de volgende verhandeling wil ik bovenstaande beschouwingen toepassen op eene reeks van experimenteele gegevens uit de organische chemie.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „*Over de snelheid van substituties in de benzolkern.*"

(Mede aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS).

1. In de vorige verhandeling werd de afhankelijkheid van de snelheidsconstante van de temperatuur voorgesteld door de vergelijkingen:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en

$$\ln k = \frac{\varepsilon - \varepsilon_l}{RT} - B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

en werd aangetoond, dat een groot deel van de experimenteele gegevens toelaat voor $\varepsilon - \varepsilon_l$ een constant getal te substitueeren. Dit getal levert dan volgens de beschouwingen van de vorige verhandeling eene vrij nauwkeurige maat voor het energieverschil tusschen de reageerende stoffen en den tusschentoestand bij de reactie, indien de snelheden althans met voldoende nauwkeurigheid zijn gemeten en de waarde van het energieverschil niet te klein is.

Om de bruikbaarheid van de genoemde beschouwingen en de

daaruit afgeleide vergelijkingen 1 en 2 na te gaan heb ik getracht deze laatste toe te passen op de experimenteele gegevens. Ik heb daartoe gezocht naar die voorbeelden, waar wij het meest eenvoudige gedrag kunnen verwachten en deze liggen m. i. in het gebied der organische chemie.

Denken wij ons eene reactie, welke wordt aangegeven door de reactievergelijking $A + B = \ldots$ en bepalen wij de reactiesnelheden bij verschillende temperaturen, dan is de bovenbedoelde energiewaarde te berekenen; vervangen wij daarna het molecuul A door een ander A', dan kunnen wij eveneens voor de reactie van dit molecuul A' met B de benoodigde energiehoeveelheid vinden en daarmede een inzicht verkrijgen, welke invloed eene vervanging van A door A' op de energieverschillen met den tusschentoestand uitoefent.

Stel bijvoorbeeld, dat het molecuul benzol wordt genitreerd, dan zouden wij uit metingen van de nitratiesnelheid bij verschillende temperaturen kunnen berekenen, welke energiehoeveelheid noodig is om het salpeterzuurmolecuul te dringen in de werkingssfeer van een der waterstofatomen in de benzolkern. Vervangen wij daarna het molecuul benzol bijvoorbeeld door chloorbenzol, dan kunnen wij eveneens door meting van de nitratiesnelheid de voor deze reactie benoodigde energiehoeveelheid berekenen en op deze wijze een inzicht verkrijgen, welken invloed het chlooratoom in het benzol heeft op de benoodigde energiehoeveelheid voor de substitutie. Op deze wijze kan men dan een quantitatief uitdrukbare waarde vinden voor datgene, wat gewoonlijk door het min of meer losgebonden zijn der voor substitutie vatbare atomen wordt uitgedrukt (vastheid der binding).

Dergelijke berekeningen zijn echter door gebrek aan het daartoe benoodigde feitenmateriaal nog niet uit te voeren. Snelheidsbepalingen van substituties als boven bedoeld zijn zoo goed als nog niet uitgevoerd; wel is door Prof. Holleman en zijne leerlingen een uitgebreid aantal gegevens verzameld over de relatieve snelheid der substitutie der verschillende waterstofatomen in hetzelfde aromatische molecuul. Al deze metingen hebben betrekking op nevenreacties; en juist voor deze soort van reacties wordt de toepassing van de bovengenoemde vergelijkingen zeer eenvoudig.

Indien wij het molecuul toluol aan de inwerking van salpeterzuur blootstellen, dan treden drie substituties gelijktijdig op. In het toluol komen drie verschillende soorten van substitueerbare waterstofatomen voor, twee op de ortho-, twee op de meta- en één op de paraplaats t. o. v. het chlooratoom. Wij hebben hier dus drie gelijktijdig verloopende reacties, elk met een bepaalde snelheidsconstante. Indien wij nu bovenstaande vergelijkingen willen toepassen, moeten wij allereerst

bedenken, dat de snelheidsconstante bepaald wordt door het voor de substitutie benoodigde energie- en entropieverschil en dat derhalve, indien deze hoeveelheden voor de ortho-, meta- en parasubstitutie gelijk waren, toch dubbel zooveel ortho- en metadisubstitutieproducten zouden ontstaan als van de paraproducten, daar er in eene bepaalde hoeveelheid toluol twee maal zooveel ortho- en meta-waterstofatomen voor substitutie geschikt zijn, dan para-waterstofatomen. Duidt men derhalve de snelheidsconstanten voor ortho-, meta- en parasubstitutie aan door k_0, k_m en k_p, dan worden de substitutiesnelheden v_0, v_m en v_p weergegeven door de vergelijkingen:

$$v_0 = 2k_0\, c_{C_6H_5Cl}\, c_{HNO_3}, \quad \ldots \ldots \quad (2a)$$

$$v_m = 2k_m c_{C_6H_5Cl}\, c_{HNO_3} \quad \ldots \ldots \quad (2b)$$

en

$$v_p = k_p\, c_{C_6H_5Cl}\, c_{HNO_3} \quad \ldots \ldots \quad (2c)$$

De verhouding van de hoeveelheden ortho-, meta- en para-producten, welke in de tijdseenheid gevormd worden, bedraagt derhalve $2k_0 : 2k_m : k_p$ en is derhalve van den tijd onafhankelijk. Laat men derhalve de reactie afloopen of zet men de reactie op een willekeurig moment stop, dan is de verhouding der verkregen substitutieproducten tevens de genoemde verhouding der snelheidsconstanten [1]).

Uit de metingen, welke door Prof. Holleman zijn verzameld, zijn derhalve niet de snelheidsconstanten zelf, maar wel haar onderlinge verhouding af te leiden.

Indien wij nu de vergelijkingen 1 en 2 op deze voorbeelden willen toepassen, dan blijkt, dat juist hierbij de toepassing zoo eenvoudig wordt, doordat de energie ε van de reageerende stoffen voor alle drie gelijktijdig verloopende reacties dezelfde is en dat dus het verschil in substitutiesnelheid, op een ortho- en metaplaats bijv., alleen hierdoor verschillend is, dat de hoeveelheid energie (en entropie) om de orthowaterstof te vervangen verschilt van de energie, welke noodig is om de substitutie op de paraplaats te veroorzaken.

Tegen het toepassen van de beide vergelijkingen kan hier niet het bezwaar worden gemaakt, dat deze reacties niet in verdunde oplossing verloopen, want bij deze substituties wordt gewoonlijk gewerkt met groote overmaat (moleculair) van de substitueerende stof. Bij nitraties bijv. druppelt de te nitreeren stof in een groote hoeveelheid salpeterzuur en is de nitratie meestal reeds practisch afgeloopen vóór de volgende druppel wordt toegevoegd.

[1]) Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, bl. 72. Ook voor de in deze verhandeling voorkomende experimenteele gegevens wordt naar dit werk verwezen.

Bovendien heb ik er reeds in de vorige verhandeling op gewezen, dat het bezwaar van hoogere concentraties niet ernstig zou zijn daar het immers voor de hand ligt, dat de splitsing der energiewaarden steeds op principieel dezelfde wijze moet worden uitgevoerd. Tevens is bij deze substituties herhaaldelijk gebleken, dat verschillende verhouding der reageerende stoffen geen merkbaren invloed heeft op de onderlinge verhouding der reactieproducten.

Stellen wij nu de energie der tusschentoestanden bij de drie substituties voor door ε_{t_0}, ε_{t_m} en ε_{t_p}, dan levert verg. 1:

$$\frac{d\ln \frac{k_0}{k_m}}{dT} = \frac{\varepsilon_{t_0} - \varepsilon_{t_m}}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

$$\frac{d\ln \frac{k_0}{k_p}}{dT} = \frac{\varepsilon_{t_0} - \varepsilon_{t_p}}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

$$\frac{d\ln \frac{k_m}{k_p}}{dT} = \frac{\varepsilon_{t_m} - \varepsilon_{t_p}}{RT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3c)$$

De derde vergelijking is hierbij natuurlijk afhankelijk van de beide andere.

Deze vergelijkingen stellen ons in staat uit snelheidsmetingen, voor zoover ze althans bij verschillende temperaturen zijn uitgevoerd, de verschillen der benoodigde substitutie-energiën te berekenen.

Passen wij nu ook verg. 2 toe, dan krijgen wij:

$$\ln \frac{k_0}{k_m} = \frac{\varepsilon_{t_m} - \varepsilon_{t_0}}{RT} + B_m - B_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

$$\ln \frac{k_0}{k_p} = \frac{\varepsilon_{t_p} - \varepsilon_{t_0}}{RT} + B_p - B_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4b)$$

$$\ln \frac{k_m}{k_p} = \frac{\varepsilon_{t_p} - \varepsilon_{t_m}}{RT} + B_p - B_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4c)$$

Wat nu de constanten B uit de verg. 4 betreft, weten wij, dat elk daarvan bestaat uit het benoodigde entropieverschil en uit constanten, welke niet van den aard der reageerende stoffen afhangen. Deze laatste vallen derhalve in de verg. 4, waar telkens verschillen tusschen twee B-waarden optreden, weg, zoodat de waarde $B_m - B_0$ van verg. 4a kan worden vervangen door $\eta_{t_m} - \eta_{t_0}$ en evenzoo voor de andere vergelijkingen.

Wij zien hier derhalve, dat voor deze reacties uit de experimenteele bepalingen direct het verschil der substitutie-energiën en entropiën

te berekenen is. De nauwkeurigheid, waarmede deze berekeningen kunnen worden uitgevoerd, wordt natuurlijk bepaald door de grootte der waarnemingsfouten.

Toen ik nu de vergelijkingen 4 op de gegevens ging toepassen, bleek al gauw, dat de waarden voor $\eta_{t_m} - \eta_{t_o}$ enz. in het algemeen kleine bedragen bezitten en soms zeer weinig van nul verschilden. Ik heb daarom nagegaan, of het mogelijk is van de waarnemingen rekenschap te geven *alleen* door een energieverschil, daarbij derhalve veronderstellende, dat *het verschil in substitutie-entropie voor de verschillende waterstofatomen nul zou zijn.* Formeel komt dit derhalve hierop neer, dat elke substitutie zou kunnen worden weergegeven met behulp van *één* constante, welke dan de beteekenis zou hebben van het verschil in substitutie-energie. Onder deze hypothese transformeeren zich derhalve de vergelijkingen 4 in:

$$ln \frac{k_o}{k_m} = \frac{\varepsilon_{t_m} - \varepsilon_{t_o}}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

$$ln \frac{k_o}{k_p} = \frac{\varepsilon_{t_p} - \varepsilon_{t_o}}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5b)$$

$$ln \frac{k_m}{k_p} = \frac{\varepsilon_{t_p} - \varepsilon_{t_m}}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5c)$$

Om nu aan te toonen, dat het feitenmateriaal werkelijk eene dergelijke hypothese toelaat, laat ik hieronder de waarden volgen, welke aan de energieverschillen van de verg. 5 moeten worden toegekend, uitgedrukt in calorieën.

Nitratie van chloorbenzol.

$^{\varepsilon}t_0 - {}^{\varepsilon}t_p = 825$

	$t = 0$		$t = -30$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
ortho	30.1	30.4	26.9	26.6
para	69.9	69.6	73.1	73.4

Nitratie van broombenzol.

$^{\varepsilon}t_0 - {}^{\varepsilon}t_p = 647$

	$t = 0$		$t = -30$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
ortho	37.7	37.7	34.4	34.3
para	62.3	62.3	65.6	65.7

Bromeering van toluol.

t_p^{658}

	$t = 25$		$t = 50$		$t = 75$	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
ortho	35.5	35.5	23.5	23.5	6.2	6.0
para	53.9	53.9	32.8	32.8	7.5	7.7

Nitratie van benzoëzuur.

t_m^{800}

	$t = -30$		$t = 0$		$t = 30$	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
ortho	14.4	15.9	18.5	18.4	22.3	20.7
meta	85.0	83.5	80.2	80.3	76.5	78.1

Nitratie van aethylbenzoaat.

$^{\circ}t_0 - {}^{\circ}t_m^{500}$

	$t = -40$		$t = 0$		$t = 30$	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
ortho	25.5	25.0	28.3	27.5	27.7	28.5
meta	73.2	73.7	68.4	69.2	66.4	65.6

Nitratie van toluol.

$^{\circ}t_0 - {}^{\circ}t_p = 135$; $^{\circ}t_m - {}^{\circ}t_0 = 1490$

	$t = -30$		$t = 0$		$t = 30$		$t = 60$	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
para	39.3	38.7	38.1	37.6	36.8	36.6	35.3	35.7
ortho	57.2	58.6	58.0	58.6	58.8	58.5	59.6	58.2
meta	3.5	2.7	3.9	3.8	4.4	4.9	5.1	6.1

Indien wij het onderzoek tevens uitstrekken tot het invoeren van een derden substituent in het tweemaal gesubstitueerde benzol, krijgen wij:

Nitratie van m-chloorbenzoëzuur. [1])

$^{s}b - {}^{s}a = 1290$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
a (1, 3, 6)	93	93.5	9	91.5
b (1, 3, 2)	7	6.5	8	8.5

Nitratie van m-broombenzoëzuur.

$^{s}b - {}^{s}a = 1020$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
a (1, 3, 6)	89	89.2	87	86.8
b (1, 3, 2)	11	10.8	13	13.2

Nitratie van m-dichloorbenzol.

$^{s}b - {}^{s}a = 1400$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
a (1, 3, 6)	97.4	97.3	96.2	96.4
b (1, 3, 2)	2.6	2.7	3.8	3.6

[1]) In deze tabellen is de plaats van carboxyl met 1 aangeduid.

Nitratie van o-dichloorbenzol.

$b - a = 1400$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
a (1, 2, 4)	94.8	94.8	92.8	93.0
b (1, 2, 3)	5.2	5.2	7.2	7.0

Nitratie van o-chloorbenzoëzuur.

$b - a = 890$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	bér.
a (1, 2, 5)	86	86.4	84	83.8
b (1, 2, 3)	14	13.6	16	16.2

Nitratie van o-broombenzoëzuur.

$b - a = 760$

	$t = -30$		$t = 0$	
	gev.	ber.	gev.	ber.
a (1, 2, 5)	82.9	82.9	80.3	80.3
b (1, 2, 3)	17.1	17.1	19.7	19.7

Wanneer we nu de resultaten uit de bovenstaande tabellen overzien, dan blijkt, dat over het algemeen de gevonden en berekende waarden zeer bevredigend overeenstemmen. Stellig blijven in de meerderheid der voorbeelden de afwijkingen binnen de waarnemingsfouten. Alleen treedt bij de nitratie van benzoëzuur eene merkbare afwijking op tusschen de gevonden en berekende getallen. Deze nitratie is evenwel volgens mededeeling van Prof. HOLLEMAN één der eerst uitgewerkte voorbeelden, waarbij de „uitloogmethode" werd toegepast, welke later door meer nauwkeurige analysemethoden werd

vervangen. Waarschijnlijk blijft ook hier de afwijking binnen de waarnemingsfouten. Dit vermoeden lijkt niet te gewaagd, wanneer men de resultaten beschouwt, welke bij de nitratie van den methylester van benzoëzuur werden verkregen, waar hoogstwaarschijnlijk bij de nitratie bij 0° een fout voorkomt, welke grooter is dan de bovengenoemde afwijkingen. Prof. HOLLEMAN deelde mij mede, dat ook z.i. de overeenstemming in de tabellen bevredigend is.

Bovenstaande toetsing leidt derhalve werkelijk tot de conclusie, dat van de substituties in de benzolkern tot nu toe voldoende rekenschap kan worden gegeven door één enkele constante, het energieverschil voor substitutie op de verschillende plaatsen in de kern. Indien er slechts één enkel voorbeeld bekend was, waar de fouten van de waarneming stellig kleiner was dan de afwijking van de theoretisch berekende waarde, zou de oorspronkelijk opgestelde hypothese onbruikbaar zijn; uit het voortgezet onderzoek zal dus moeten blijken, of werkelijk alle voorbeelden zich aan den tot nu toe zonder uitzondering doorgaanden regel aanpassen.

De vergelijkingen 3 en 5 geven derhalve rekenschap van de tot nu toe bekende feiten. Indien wij nu beide vergelijkingen met elkander vergelijken, komen we tot de volgende conclusie: De tweede leden van beide vergelijkingen hebben steeds tegengesteld teeken; is derhalve in verg. 5*a* $k_0 < k_m$, d.w.z. ontstaat bij eene substitutie méér meta- dan orthoderivaat, dan is $\varepsilon_{t_m} - \varepsilon_{t_0}$ negatief.

Uit vergelijking 3*a* volgt dan, dat de waarde van $\frac{d \ln \frac{k_0}{k_m}}{dT}$ positief is. Wij kunnen dit algemeen aldus uitdrukken:

De hoeveelheid van het product, dat in de minderheid ontstaat, neemt relatief bij temperatuursverhooging toe.

Wij dienen hierbij te bedenken, dat het noodzakelijk is, om te besluiten of een product in de minderheid ontstaat, de gevormde hoeveelheden steeds te deelen door het getal, dat het aantal gelijkwaardige plaatsen in de kern aangeeft. Zoo levert *schijnbaar* de nitratie van toluol eene uitzondering, daar hierbij *schijnbaar* de hoeveelheid ortho meer bedraagt dan de hoeveelheid para-nitrotoluol. Bedenkt men echter, dat er bij deze substitutie twee orthoplaatsen tegen één paraplaats beschikbaar zijn en dat derhalve para en *niet* ortho het zich in meerderheid vormende product is, dan blijkt ook hier de genoemde regel geldig te zijn.

Ook op dezen regel bestaan, voor zoover mij bekend, geene uitzonderingen. Alleen de nitratie van joodbenzol is er niet mee in overeenstemming, daar hier de hoeveelheid orthoverbinding, bij tem-

peratuursverhooging, niet toe- maar afneemt; deze nitreering wordt in het laboratorium van Prof. HOLLEMAN herhaald, daar misschien door de aanwezigheid van dinitroverbindingen de analyses betrekkelijk groote fouten kunnen vertoonen. Bij een enkel ander voorbeeld, dat met den regel strijdt, de hoeveelheid paraproduct bij de nitratie van benzoëzuur en zijn methylester, zijn de veranderingen bij varieerende temperatuur zoo gering, dat de waarnemingsfouten zelfs het qualitatieve gedrag kunnen veranderd hebben.

Tevens komt uit bovenstaande beschouwing de reeds bekende praktische regel te voorschijn, dat het in het algemeen voor het bereiden van zuivere substitutieproducten wenschelijk is bij lage temperatuur te werken; hoogere temperatuur werkt immers volgens den genoemden regel steeds gunstig op het ontstaan van bijproducten.

Indien wij nu nagaan, welken invloed bovenstaand resultaat op onze theoretische beschouwingen uitoefent, blijkt het volgende:

Wanneer een waterstofatoom in de benzolkern door een ander atoom of atoomgroep wordt vervangen, dan treedt een tusschentoestand op, welke voor de substituties op alle beschikbare plaatsen van de benzolkern door precies dezelfde atomen wordt veroorzaakt. Hebben wij bijvoorbeeld eene nitratie, dan wordt de tusschentoestand veroorzaakt, doordat de kritische Räume van het koolstofatoom van de kern, waaraan de substitutie plaats grijpt, van het waterstofatoom en van de OH en NO_2 groep van het salpeterzuurmolecuul samenvallen, wanneer we althans op analoge wijze, als BOLTZMANN aan het NO_2 molecuul een kritische Raum toeschrijft, dit ook voor de genoemde groepen doen. Dan zou dus bovenstaande conclusie meebrengen, dat de volumina van de elkaar bedekkende Räume voor de substituties op de verschillende plaatsen niet of zeer weinig verschillen, maar dat de verschillende substitutiesnelheid wordt veroorzaakt, doordat de verder afgelegen atomen de voor het tot dekking komen benoodigde energie voor de verschillende plaatsen verschillend beïnvloeden.

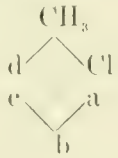
2. Een geheel andere vraag, welke met het bovenstaande evenwel in verband kan worden gebracht, is de volgende: Is het mogelijk, de hoeveelheid der producten kennende, welke zich bij het invoeren van een tweede substituent vormen, die der stoffen te berekenen, welke zich vormen, wanneer een derde substituent wordt ingevoerd? M.a.w. is het mogelijk uit de energiën, welke noodig zijn voor het invoeren van een tweede substituent, een conclusie te trekken over de benoodigde energie voor het invoeren van een derde? Stellen wij bijvoorbeeld, dat toluol eenerzijds, chloorbenzol anderzijds wordt ge-

nitreerd, dan kennen wij de relatieve hoeveelheid der gevormde nitroproducten; nitreeren wij nu chloortoluol, dan is de vraag, of de hoeveelheid der in dit laatste geval gevormde nitroproducten te berekenen is uit de eerste. In de eerste plaats dienen wij hierbij te bedenken, dat de energie der uitgangsstoffen hier verschillend is en nu is het wel waar, dat deze energie bij het bepalen der relatieve hoeveelheden wegvalt, maar toch zal de energie der tusschentoestanden van deze energie kunnen afhangen. Wij zouden derhalve voor het verkrijgen van een antwoord op de genoemde vragen eene hypothese moeten invoeren betreffende de energiehoeveelheden.

Deze hypothesen kunnen niet anders dan zeer willekeurig zijn, daar hierbij analogiën met andere verschijnselen nog niet bekend zijn. Een der het meest voor de hand liggende hypothesen zou m.i. dan de volgende kunnen zijn.

Stellen wij de energie, welke benoodigd is om de waterstofatomen in het benzolmolecuul te vervangen door de NO_2-groep voor door ε_1, dan kan de energie voor substitutie van de waterstofatomen in toluol en chloorbenzol resp. worden voorgesteld door $\varepsilon_1 + \varepsilon_{o_1}$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_{m_1}$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_{p_1}$ resp. $\varepsilon_1 + \varepsilon_{o_2}$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_{m_2}$ en $\varepsilon_1 + \varepsilon_{p_2}$.

Denken wij ons nu eene substitutie uitgevoerd in het molecuul ortho-chloortoluol, dan zou men kunnen aannemen, dat de benoodigde energiën voor elke substitueerbare plaats zich addeeren.



Voor substitutie op de plaats a, welke in ortho-stelling t. o. v. chloor en in metastelling t. o. v. CH_3 staat, zou dan benoodigd zijn eene energie hoeveelheid $\varepsilon_1 + \varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{o_2}$. Op analoge wijze redeneerende zou voor de plaats b noodig zijn $\varepsilon_1 + \varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{m_2}$.

Passen wij nu verg. 5 toe, dan zou derhalve:

$$ln \frac{k_b}{k_a} = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_b}{RT} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{o_2}) - (\varepsilon_1 + \varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{m_2})}{RT} =$$

$$= \frac{(\varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{p_1}) - (\varepsilon_{m_2} - \varepsilon_{o_2})}{RT}.$$

Bedenkt men nu, dat de invoering van den tweeden substituent eischt:

$$ln \frac{k_{p_1}}{k_{m_1}} = \frac{\varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{p_1}}{RT} \text{ en } ln \frac{k_{o_2}}{k_{m_2}} = \frac{\varepsilon_{m_2} - \varepsilon_{o_2}}{RT},$$

dan vindt men gemakkelijk door combinatie der drie vergelijkingen:

$$\ln \frac{k_b}{k_a} = \ln \frac{k_{p_1}}{k_{m_1}} + \ln \frac{k_{m_2}}{k_{o_2}}$$

of

$$\frac{k_b}{k_a} = \frac{k_{p_1}\ k_{m_2}}{k_{m_1}\ k_{o_2}}.$$

Dit is derhalve de zoogenaamde „productenregel", welke Prof. HOLLEMAN reeds vroeger voor dergelijke berekeningen heeft trachten toe te passen. Deze regel bleek voor de nitratie van de ortho-chloor en ortho-broom benzoëzuren vrijwel met de waarnemingen in overeenstemming te zijn; in andere gevallen echter treden groote afwijkingen met de berekeningen op.

Later is door HUISINGA een „somregel" voorgesteld, maar ook deze levert slechts in enkele gevallen voldoende overeenstemming. Indien men nu nagaat, welke betrekking er tusschen de voor substitutie benoodigde energiehoeveelheden zou moeten bestaan om tot een „somregel" te geraken, dan blijkt, dat deze betrekking zoo'n ingewikkelde gedaante aanneemt, dat van theoretisch standpunt bekeken, daarvoor m. i. geen motiveering te vinden is. Een *algemeene* regel voor het berekenen van substitutie-energiën bij invoeren van een derde substituent uit de energiewaarden, welke noodig zijn voor het invoeren van een tweede, lijkt mij niet te vinden. Misschien is het echter wel mogelijk een verband te vinden tusschen analoge substituties en dit verband zou misschien met behulp der boven berekende energiewaarden kunnen worden ontdekt. Ik heb er echter nog van afgezien een poging daartoe te wagen, daar de energie-waarden, welke aan bovenstaande tabellen ten grondslag liggen, stellig nog in de eenheden en soms zelfs in de tientallen gewijzigd kunnen worden; de grootte dezer wijzigingen hangt immers ten nauwste samen met de waarnemingsfouten, welke in de bepalingen kunnen worden toegelaten.

Bovendien wil ik er ten slotte nog den nadruk op leggen, dat ik in het bovenstaande alleen heb willen aantoonen, dat het feitenmateriaal de aanname toelaat, dat de substitutie-entropiën voor de verschillende plaatsen in de kern identiek zijn. Dat dit werkelijk volkomen juist is, is natuurlijk door de toetsing niet bewezen; stellig kunnen wij van de gegevens ook rekenschap geven met vergelijkingen met twee constanten (verg. 4), waarbij de tweede constante dan in het algemeen een kleine waarde bezit. In elk geval blijkt, dat in het algemeen de gang van dit type van reacties in hoofdzaak door het energieverschil wordt bepaald en het entropieverschil daarbij een

ondergeschikte rol speelt; onze theoretische beschouwingen over het mechanisme der chemische reacties kunnen, zooals ik aan het slot van § 1 heb laten zien, met deze conclusies in overeenstemming worden gebracht.

Ten slotte betuig ik hier gaarne mijn hartelijken dank aan Prof. HOLLEMAN voor het verstrekken der inlichtingen, welke ik bij het bovenstaande noodig had en voor zijne belangstelling in dit werk.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van Dr. H. R. KRUYT over: „*De dynamische Allotropie der Zwavel.*" (Vijfde mededeeling[1]).

(Mede aangeboden door den Heer SCHREINEMAKERS).

Als punt 5 van het resumé mijner derde verhandeling over bovengenoemd onderwerp schreef ik in 1909:

„Es wurden neue Untersuchungen über den Einfluss des S_α auf den Umwandlungspunt $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$ in Aussicht gestellt".

In aansluiting daaraan schreef ik[2]) in Juli 1911:

„Dr. VAN KLOOSTER te Groningen heeft dit voorjaar een aanvang met dat onderzoek gemaakt en hoewel het voorloopig resultaat nog slechts van kwalitatieven aard is, laat zich vaststellen . . . ."

Niettemin publiceerden de Heeren SMITS en DE LEEUW in deze Verslagen van September 1911 een onderzoek over deze kwestie.

In het Zeitschr. f. Electrochemie van het vorige jaar[3]) deelde ik, in aansluiting aan eenige andere kwesties, de zwavel betreffende, mede, dat het bovenbedoelde onderzoek voortgezet en afgesloten was, tot welke conclusies het geleid had en dat een uitvoerige mededeeling weldra verschijnen zou; onlangs is ze verschenen als vierde mededeeling in deze reeks.

Intusschen heeft de Heer DE LEEUW in deze Verslagen van September ll. de zooeven genoemde conclusies tegengesproken en de nog ongepubliceerde onderzoekingen bij voorbaat veroordeeld.

Ofschoon ik alle aanleiding zou hebben van die verhandeling geenerlei notitie te nemen, hebben voornamelijk twee redenen mij ertoe gebracht de onderzoekingen van den Heer DE LEEUW te herhalen

[1]) Voor de vorige verhandelingen zie men Zeitschr. f. physik. Chem. en wel voor I: **64**, 513 (1908); II: **65**, 486 (1909); III: **67**, 321 (1909) en IV; **81**, 726 (1913).

[2]) Chem. Weekbl. **8**, 643 (1911).

[3]) Z. f. Elektrochemie **18**, 581 (1912).

en uit te breiden en daarvan hier mededeeling te doen. Ten eerste betrof de kritiek niet werk van mij alleen, maar mede dat van de Heeren VAN KLOOSTER en SMIT, die zulks op mijn instignatie verrichtten en wier werk ik wensch te verdedigen; en ten tweede is door een verhandeling der Heeren KOHNSTAMM en ORNSTEIN[1]) de kwestie van de verandering van het overgangspunt der zwavel ingevoerd in de discussie over het warmtetheorema van NERNST. Gezien de eminente belangrijkheid van het vraagstuk of de feiten de conclusies uit het warmtetheorema al of niet bevestigen, moet op elk experimenteel feit, dat in het bewijsmateriaal van het theorema betrokken is, zoo veel mogelijk licht worden geworpen.

Ik zal dus de genoemde verhandeling van DE LEEUW bespreken, doch slechts in zooverre de genoemde overwegingen daartoe leiden.

Ik heb allereerst geverificerd of juist is het resultaat van DE LEEUW's proef, dat een dilatometer, die een S_α rijk zwavelmengsel bevat, eenige uren, nadat ze in een thermostaat van 70° à 80° gebracht is, een stijging der vloeistof in de capillair vertoont, die door een daling gevolgd wordt. Inderdaad bleek zulks het geval te zijn. Deze verificatie scheen mij noodig, omdat de opgaven in DE LEEUW's tabel slechts waarnemingen van veranderingen bevatten, die soms slechts $\frac{1}{2}$ mm. en zelden meer dan 2 mm. bedragen. Voor ieder, die ervaring met den dilatometer heeft, zijn zulke waarnemingen van geenerlei definitieve waarde. En al bleek dan ook het eerst onderzochte feit juist, de door DE LEEUW gestelde conclusies kunnen den toets van een scherper onderzoek niet doorstaan.

De waargenomen stijging wordt nl. in de geciteerde verhandelingen toegeschreven aan de volume verandering bij de omzetting $S_{rh} \rightarrow S_{mon}$, omdat de omzettingen $S_{mon} \rightarrow S_{rh}$, $S_\alpha \rightarrow S_{rh}$ en $S_\alpha \rightarrow S_{mon}$ onder volumecontractie verloopen. Door de inmiddels verloopende reactie $S_\alpha \rightarrow S_\gamma$ wordt intusschen de S_α concentratie bereikt, waarbij de omzetting $S_{rh} \rightarrow S_{mon}$ bij de proeftemperatuur ophoudt; daarom houdt de stijging in de capillair ook op en vertoont zich daar een daling als gevolg der steeds voortgaande reactie $S_\alpha \rightarrow S_\gamma$. Bij verhooging der temperatuur zou men nu telkens het verschijnsel zich moeten zien herhalen. Aldus de beschouwingen des Heeren DE LEEUW. In fig. 1 geeft de dun getrokken lijn de toestandsveranderingen aan, die de zwavel in den dilatometer doorloopen zou.

Bij mijn proeven bleek mij nu, dat het gedrag van den dilatometer zich absoluut niet aansluit bij de verwachtingen, die dit diagram opwekt.

[1]) Deze Verslagen **20**, 822 (1912).

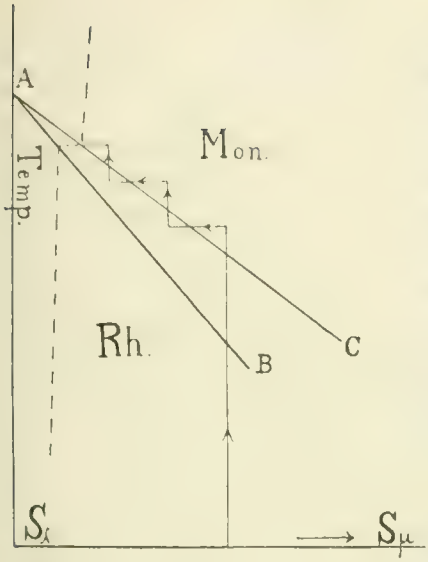


Fig. 1.

Door de eigenaardige methode, door den Heer DE LEEUW gevolgd, om slechts gedurende enkele minuten na te gaan of de dilatometer een stijging of daling vertoont, krijgt men uit zijn mededeeling den indruk, alsof zich telkens bij de verschillende (stijgende) proeftemperaturen een gelijksoortig verschijnsel herhaalt. Zulks nu blijkt volstrekt niet het geval. Slechts één- of tweemaal treedt het uitgesproken maximum op. Ik heb herhaalde malen geconstateerd, *dat het daarna uitbleef*. De geringe toe- resp. afneming, door hem bij de volgende temperaturen geconstateerd, hebben geen beteekenis, zooals trouwens zulke geringe waarden nimmer definitieve beteekenis hebben; de dilatometer is geen precisie-instrument, zelfs niet bij gebruikmaking van den best werkenden thermostaat.

Om waarlijk vertrouwbare gegevens er mede te verkrijgen moet men de inrichting zijner proeven zoo kiezen, dat de bestudeerde reactie een behoorlijke stijging resp. daling levert; deze moet dan zeer zeker enkele millimeters te boven gaan.

Hieronder volgen eenige door mij verrichte onderzoekingen.

Daar ijsazijn voor deze proeven een veel geschiktere vloeistof is dan het door den Heer DE LEEUW gebruikte terpentijn-zwavelkoolstofmengsel (zie mijn vierde verhandeling) zijn deze proeven met die vloeistof verricht. De thermostaat is in een vorige verhandeling (III) beschreven. De zwavel werd geheel behandeld als de Heer DE LEEUW aangeeft.

De tabel I bevat de uitkomst van een proefreeks, overzichtelijk in fig. 2 weergegeven. Men ziet daaruit, dat wanneer men de groote stijgingen bij 76°.2 en 83°.0 aan omzettingen volgens het schema van fig. 1 wil toeschrijven, onverklaarbaar wordt, waarom bij de temperaturen 86°.7 en 91°.9 het verschijnsel uitblijft om bij 97°.8 terug te keeren. Bovendien vertoont de omzetting bij laatstgenoemde temperatuur het duidelijk karakter eener omzetting boven de overgangstemperatuur. Uit deze reeks kreeg ik reeds den indruk, dat het optredend maximum bij 76°.2 en 83°.0 niets met de omzetting $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$ te maken heeft.

Men zou kunnen meenen, dat gedurende den tijd, die overeenkomt met de dalende takken in fig. 2 A en B, zooveel S_α terug gevormd

TABEL I.

A. *Temperatuur* 76°.2.

Dag	Uur	Dilatometer
Ma.	9.55 v.m.	geplaatst
	12.03 n.m.	533
	1.00	560
	2.18	583
	4.07	607
	7.24	645
	9.14	635
Di.	9.29 v.m.	585
	1.52 n.m.	580

B. *Temperatuur* 83°.0.

Dag	Uur	Dilatometer
Di.	2.15 n.m.	bereikt
	3.37	517
	4.53	558
	10.20	694
	10.50	701
Wo.	9.25 v.m.	741
	12.12 n.m.	731
	4.28	727
Do.	9.44 v.m.	677

C. *Temperatuur* 86°.7.

Dag	Uur	Dilatometer
Do.	10.00 v.m.	bereikt
	11.00	482
	12.04 n.m.	477
	3.37	467
Vr.	9.25 v.m.	439

D. *Temperatuur* 91°.9.

Dag	Uur	Dilatometer
Vr.	10.25 v.m.	bereikt
	11.00	483
	12.00	480
	3.00 n.m.	482
	5.05	481
Za.	9.48 v.m.	474

E. *Temperatuur* 97°.8.

Dag	Uur	Dilatometer
Za.	10.25 v.m.	bereikt
	11.25	438
	12.15 n.m.	548
	3.40	>1000

is, dat men bij de volgende temperatuurstijgingen niet meer boven de lijn AC in fig. 1 uitkomt; wel is waar geldt dat bezwaar dan a fortiori voor DE LEEUW's proeven, waar de dilatometervloeistof die omzetting geen belemmering in den weg legt, zooals dat bij onze proef wel het geval was. Om in elk geval deze bedenking te ontgaan, ging ik bij een volgende proef, zoodra het maximum bereikt was,

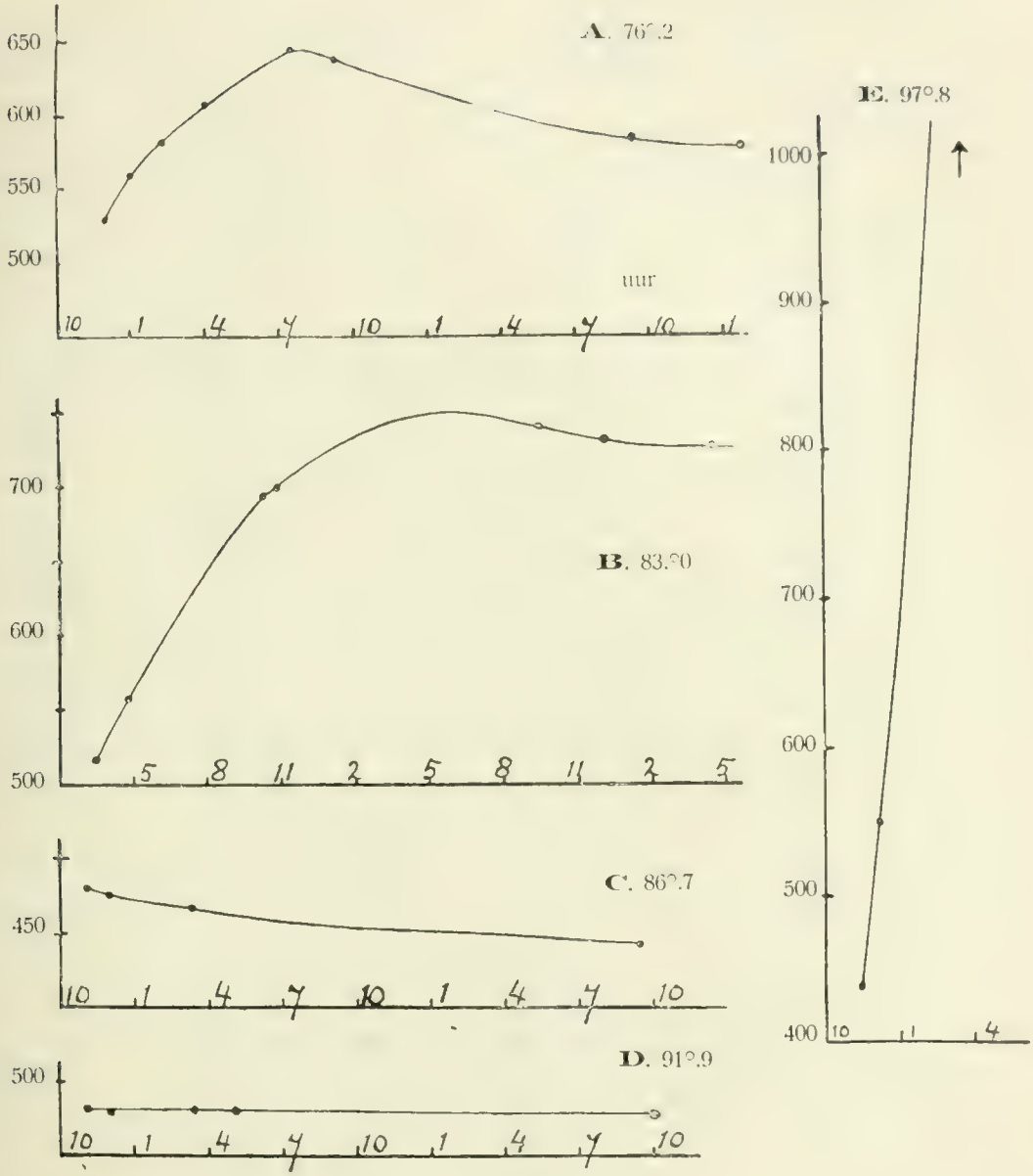


Fig 2.

naar de hoogere temperatuur over. Als resultaat geef ik een serie, die tevens nog andere dingen leert. (Zie Tabel II).

Deze Tabel levert ons twee kleinere resultaten en twee hoogst gewichtige.

Het eerste is, dat in Tabel II A een voorafgaande daling optreedt. Het totale gedrag bij inbrengen is dus: stijgen-dalen-stijgen-dalen.

TABEL II.

A. *Temperatuur* 75°.3.

Dag	Uur	Dilatometer
Ma.	11.05 v.m.	geplaatst
	11.33	476
	12.02 n.m.	465
	12.14	458
	1.22	465
	3.07	525
	5.15	625
	8.24	636
	8.45	628
	9.04	624

B. *Temperatuur* 84°.8.

Dag	Uur	Dilatometer
Ma.	9.45 n.m.	bereikt
	10.01	439
	10.30	439
Di.	9.31 v.m.	406

C. *Temperatuur* 93°.0.

Dag	Uur	Dilatometer
Di.	10.04 v.m.	bereikt
	10.24	745
	3.34 n.m.	745
	5.05	748
	10.10	748
Wo.	9.34 v.m.	740

D. *Temperatuur* 94°.2.

Dag	Uur	Dilatometer
Wo.	10.37 v.m.	bereikt
	11.17	464
	12.14 n.m.	464
	2.14	460
	3.00	458

E. *Temperatuur* 95°.2.

Dag	Uur	Dilatometer
Wo.	3.10 n.m.	bereikt
	3.22	510
	3.45	510
	4.18	511
	6.21	510

F. Gedurende den nacht op 95°.9 geweest. Geen verandering.

G. *Temperatuur* 97°.2.

Dag	Uur	Dilatometer
Do.	9.30 v.m.	bereikt
	10.06	629
	11.17	631
	1.50 n.m.	630

H. *Temperatuur* 98°.6.

Dag	Uur	Dilatometer
Do.	2.05 n.m.	bereikt
	2.15	692
	2.45	693
	3.22	767
	3.48	870

J. *Temperatuur* 96°.4.

Dag	Uur	Dilatometer
Do.	5.00 n.m.	757
Vr.	9.25 v.m.	>1000
	10.54	756 [1])
	11.18	778

K. *Temperatuur* 95°.8.

Dag	Uur	Dilatometer
Vr.	11.45 v.m.	753
	12.04 n.m.	752
	1.10	753

[1]) Nadat de stand met een zweepcapillair was bijgeregeld.

Deze eerste stijging en daling vindt haar verklaring in het REGNAULT-effect en vindt men voorspeld en bediscussieerd in mijn vierde verhandeling pag. 736. De negatieve katalyse van het azijnzuur bewerkt, dat de stijgende tak hier zooveel langer zich handhaaft, als in de vroeger beschreven proef. Wij mogen intusschen concludeeren, dat niettegenstaande het aanwezige azijnzuur S_μ, in groote concentratie aanwezig, vrij snel terugloopt tot S_λ, een conclusie, die ook reeds in mijn vierde mededeeling was getrokken; zij is voor de verklaring der proeven niet te verwaarloozen, daar dus blijkt, dat de S_μ concentratie reeds belangrijk teruggeloopen is op het moment, dat de door DE LEEUW geconstateerde stijging begint.

Ten tweede bleek bij deze proef de stijging slechts eens op te treden en zich reeds niet bij 84°.8 noch bij 93°.0 te herhalen.

Veel belangrijker zijn intusschen de volgende conclusies: De stijging heeft niets met de omzetting $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$ te maken. Ware er toch monokline zwavel bij de lagere temperaturen ontstaan, het zou onmogelijk geweest zijn een vertraging der genoemde omzetting boven de hoogste overgangstemperatuur te realiseeren. De tabellen II G en H bewijzen de mogelijkheid daarvan nochtans ondubbelzinnig. Zelfs bij 98°.6, 40 min. nadat deze temperatuur bereikt was, moest de omzetting nog beginnen; eenmaal begonnen was zij natuurlijk zeer evident, ook nog bij een temperatuur van 96°.4 (Tabel II J), terwijl ze, *oningeleid*, bij 97°.2 Tabel II G) uitgebleven was.

De vierde conclusie levert ons Tabel II K nl. dat bij 95°.8 de reactie $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$, bij aanwezigheid van eenige procenten S_μ, stilstaat, juist zooals de onderzoekingen in mijn vierde verhandeling medegedeeld, geleerd hadden, in strijd alweer met de hier gecritiseerde mededeelingen.

Mocht men meenen, dat de verschijnsels principieel anders zijn door het gebruik van azijnzuur als dilatometervloeistof, dan zij hier medegedeeld, dat ik de proeven ook gedaan heb met terpentijnzwavel-koolstof. Daarbij bleek, dat, zooals te verwachten was, het eerste maximum minder uitgesproken voor den dag komt en dat ook bij gebruik van die vloeistof volgende stijgingen bij hoogere temperaturen uitblijven; kortom, dat geen principieel verschil optreedt.

Bovenstaande onderzoekingen hadden dus geleerd, dat de verklaring van het dilatometergedrag bij temperaturen van 70 à 80° door de omzetting $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$ geheel faalde. Ook tegen het tweede verklaringselement in de hier gekritiseerde mededeelingen, de omzetting $S_\mu \rightarrow S_\lambda$, rezen bij mij bedenkingen als afdoendeverklaring der daling, die op het maximum volgt. Zulks werd versterkt door de volgende

proef. Zwavel werd in een dilatometervat tot koken gebracht, gedurende eenige minuten werd NH_3 gas ingeleid, vervolgens werd „abgeschreckt" en eerst drie dagen later azijnzuur ingebracht.

Tabel III geeft het verloop bij dezen dilatometer weer.

TABEL III.

Dag	Uur	Temp.	Dilatometer
16 Nov.	11.30 v.m.	86.6	geplaatst
	11.51	86.6	451
	12.14 n.m.	86.4	462
	1.41	86.3	470
	3.18	86.4	469
	6.35	86.4	459
18 Nov.	9.24 v.m.	86.6	386
	4.17 n.m.	86.3	364
19 Nov.	9.32 v.m.	86.6	352
20 Nov.	9.24	86.5	328
21 Nov.	10.30	86.5	328

Een volkomen gelijk behandelde zwavelmassa werd geanalyseerd (ook drie dagen na bereiding) en bevatte 0.6 % S_p.

Hoewel deze proef met een niet onberispelijk functioneerenden thermostaat is uitgevoerd, kan over het resultaat geen twijfel bestaan. Er treedt na een kleine stijging een groote daling op, terwijl volgens de hier bestreden theorie daarvoor de voorwaarden ontbreken; ook deze proef leert dus, dat het door SMITS en DE LEEUW geconstateerde feit door hun interpretatie absoluut niet verklaard wordt, dat hier naar geheel nieuwe verklaringsprincipes gezocht moet worden. Over de vraag, in welke richting die te zoeken zijn, zal ik mij niet uitlaten, hoewel mijn onderzoek wel eenige aanwijzingen gaf voor mogelijke verklaringen; de Heer DE LEEUW schijnt er zich thans mede bezig te houden en ik acht mij verplicht geen onderzoekingen mede te deelen, waarvan mij bekend is, dat ze een onderwerp betreffen, waarmede een ander zich bezighoudt.

Bovenstaand onderzoek heeft dus tot de conclusie geleid:

a. dat de voluumverandering van sterk onderkoelde zwavel in

het temperatuurtraject van 70°—95° anders is, dan de Heer DE LEEUW meende geconstateerd te hebben;

b. dat de optredende verschijnsels niets met de omzetting $S_{rh} \rightleftarrows S_{mon}$ te maken hebben;

c. dat onaangetast blijven (bevestigd worden) de conclusies uit mijn vorige verhandelingen, o. a. dat het overgangspunt door toegevoegde S_{α} verhoogd wordt.

Utrecht, Januari 1913. VAN 'T HOFF-*laboratorium*.

Natuurkunde. — De Heer ZEEMAN biedt eene mededeeling aan: R. W. WOOD en P. ZEEMAN. *Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden.*

In den zomer van 1911 hadden wij het plan opgevat te zamen eenige waarnemingen te verrichten over de magnetische dubbele breking van metaaldampen.

Deze dubbele breking werd het eerst ontdekt (en uit de theorie voorspeld) door VOIGT, en nader onderzocht door ZEEMAN en GEEST.

In de verhandeling van de laatstgenoemde onderzoekers werd het interessante gebied tusschen de componenten der magnetisch gesplitste natriumlijnen onderzocht en werden de resultaten door teekeningen voorgesteld. Het scheen wenschelijk om dit onderzoek uit te breiden door gebruik te maken van zeer fijne lijnen, die gedurende een langen tijd constant kunnen worden gehouden en om de resultaten door photogrammen vast te leggen.

Ons onderzoek kwam niet verder dan het voorloopig stadium en is nu overbodig geworden door de mededeeling van VOIGT en HANSEN, die sedert is verschenen.

Gedurende onze voorloopige waarnemingen stelden wij een groot aantal methoden op de proef om fijne en constante absorptielijnen te maken. Het schijnt van eenig belang om een onzer uitkomsten mede te deelen.

De absorptielijnen van natrium werden prachtig fijn verkregen door gebruik te maken van glazen buisjes met eenig metalliek natrium; de buisjes werden aan de luchtpomp geblazen en dan leeggepompt. Een buisje van enkele centimeters lengte werd verticaal tusschen de magnetische polen van het horizontale veld gebracht. Het is zeer goed mogelijk om buisjes van *een uitwendigen diameter van enkele millimeters* te bezigen. Natuurlijk wordt veel van het licht

van een booglamp door de buis teruggekaatst en verspreidt, maar *er blijft genoeg over om het inverse magnetisch effect met een groot tralie van* ROWLAND *waar te nemen.*

De magnetische splitsing van de fijne absorptielijnen kan prachtig worden gezien en in een redelijken tijd worden gephotografeerd.

De verhitting van de buis kan met een vlam geschieden, maar bij voorkeur door den electrischen stroom.

Buisjes met andere te verdampen metalen kunnen natuurlijk op dezelfde wijze worden verkregen. [1])

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN biedt eene mededeeling aan:

„De roode lithiumlijn."

Alleen die spectraallijnen, welke deel uitmaken van twee- en drievoudige reeksen, worden in een magnetisch veld op samengestelde wijze, d. w. z. niet in tripletten, gesplitst. De oorzaak der samengestelde splitsing hangt ten nauwste samen met de aanwezigheid in het gewone spectrum van groepen van twee of drie bij elkaar behoorende lijnen (reeks-triplet of -doublet). Zij heeft niets te maken met het reeksverband, want er zijn ook samenhangende reeksen van lijnen, die door een magnetisch veld in tripletten worden gesplitst. [2])

Door PASCHEN en BACK is onlangs [3]) in een zeer belangrijk onderzoek gevonden, dat de lijnen, welke tot een reeks-triplet of doublet behooren, indien ze dicht bij elkaar liggen op zeer bijzondere wijze op elkaar kunnen inwerken. Onder den invloed van een voldoend sterk magnetisch veld, ontstaat niet zooals men verwachten zou een superpositie van de splitsingstypen der afzonderlijke lijnen, maar een normaal triplet.

Onder de door PASCHEN en BACK onderzochte lijnen behooren ook de lithiumlijnen. Vele natuurkundigen toch houden op grond der wetten, die voor de spectraalreeksen bekend zijn, de lijnen van het lithiumspectrum, evenals dat der andere alkalimetalen, voor dubbel.

Soms is ook wel de meening geuit dat lithium eene uitzondering op die wetten zou zijn. Daarmee zou dan ook de door VOIGT ge-

[1]) Onze methode is sedert met succes toegepast in een onderzoek door den Hr. H. R. WOLTJER phil. nat. docts. in het Amsterdamsche natuurkundig laboratorium. De resultaten zullen later afzonderlijk worden medegedeeld.

[2]) LOHMANN, Physik. Zeitschr. **9** p. 145, 1908; PASCHEN, Ann. d. Phys. **30**, 746, 1909, **35**, 860, 1911, ROYDS **30**, 1024, 1909.

[3]) PASCHEN u BACK, Normale u. anomale ZEEMAN-effekte, Ann. d. Phys **39** 897, 1912.

vonden uitkomst samenhangen dat de roode lithiumlijn (6708) in tegenspraak met een regel van PRESTON door een magnetisch veld in een (althans bijna normaal) triplet wordt gesplitst.[1]) De metingen van BACK[2]) bij 4 lithiumlijnen leeren dat binnen de grenzen der waarnemingsfouten de splitsing de normale waarde heeft.

Het is nu natuurlijk eene zeer interessante vraag of de Li-lijnen werkelijk zeer dicht bij elkaar staande dubbellijnen zijn of niet. In het eerste geval brengen PASCHEN en BACK terecht de Li-lijnen in analogie met de andere door hen onderzochte dubbellijnen, maar ook zij noemen 6708 Li een „theoretische Doppellinie", omdat men ze als dubbellijn nooit heeft kunnen waarnemen.

Dit is mij nu gelukt door middel van de in de voorafgaande mededeeling beschreven methode.

Daar glas hevig door verhit lithium wordt aangetast, doet men wel, in het glazen buisje een klein ijzeren of koperen bakje te brengen, waardoor de levensduur der buisjes althans verlengd wordt.

Waargenomen werd in het spectrum der tweede orde van een groot tralie van ROWLAND.

Daar over het rood der tweede orde, het blauw der derde orde heenligt, ziet men in het absorptie-spectrum de absorptielijn 6708, merkwaardiger wijze als een blauwe lijn. Werd de dampdichtheid gering, dan loste zich de lijn in twee fijne componenten op, waarmede dus bewezen is dat de conclusie, welke uit de wetten voor de reeksen werd getrokken, juist is. De component der dubbellijn met de kleinere golflengte scheen de meest intensieve. Wat den afstand der componenten betreft, kon slechts een ruwe schatting met behulp van een verdeelde schaal in het oculair worden gedaan. Zij gaf voor den afstand der componenten ongeveer $^1/_4$ Å angström. Uit den empirischen regel, dat de afstand der dubbellijnen evenredig is aan het kwadraat van het atoomgewicht, zou volgen dat bij lithium die afstand $6 \times \frac{7^2}{23^2} = 0{,}6$ Å angström zou moeten zijn.

De gevonden afstand is heel wat kleiner.

[1]) VOIGT, Physik. Zeitschr. 6, 217, 1912.

[2]) Anhang BACK. l. c.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 132*e* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „*Magnetische onderzoekingen VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen.*" (*Vervolg*).

§ 9. *Gekristalliseerd mangaansulfaat.* Het zout was geleverd door MERCK als puriss. pro analysi. Gevonden werd: [1])

TABEL VII.

gekristalliseerd mangaansulfaat $MnSO_4.4H_2O$. (I).

T	$\chi \times 10^6$	$\chi.T.10^6$	grenzen van H	bad
288.°7 K.	66.3	19140	10000—17000	in de lucht
169.6	111.5	18910	8000—17000	vloeibaar ethyleen
77.4	247	19120		
70.5	270	19030	6000—16000	vloeibare stikstof
64.9	292	18950		
20.1	914	18370		
17.8	1021	18170	4000—16000	vloeib. waterstof
14.4	1233	17760		

Tot en met stikstoftemperaturen volgt deze stof vrijwel de wet van CURIE.

§ 10. *Watervrij mangaansulfaat.* Door verhitting werd al het water uit het zout verdreven. Gevonden werd: (zie tabel p. 1167).

Bij watervrij mangaansulfaat wordt weder eene afwijking van de wet van CURIE over het geheele gebied der lage temperaturen gevonden. Het is echter tot aan de stikstoftemperaturen enkel eene storing van de eerste soort. Bij waterstoftemperaturen komt er nog een verdere storing bij, die aan de storingen bij vaste zuurstof herinnert, in allen gevalle behoort tot eene soort van storingen, welke wij nog niet tot een bepaald type hebben kunnen terugbrengen. Opmerkelijk is, dat evenals bij gekristalliseerd ferrosulfaat de aanwezigheid der kristalwatermoleculen vermindering van de grootheid Δ' tot een zeer

[1]) Volgens vriendelijke mededeeling van prof. WEISS werd bij het vaststellen der standaarden van susceptibiliteit te Zürich voor deze stof gevonden $\chi = 66.77.10^{-6}$ bij 14.°2 C.

TABEL VIII.

watervrij mangaansulfaat $MnSO_4$. (I). $\Delta = 24°$

T	$\chi \times 10^6$	$\chi(T+\Delta')10^6$	grenzen van H	bad
293.°9 K.	87.8	27910	6—17 kilog.	in de lucht
169.6	144.2	27920	5—17	vloeib. ethyleen
77.4	274.8	27870	5—16	vloeib. stikstof
64.9	314.5	27960		
20.1	603	26590	4—16	vloeib. waterstof
17.8	627	26210		
14.4	636	24420		

kleine waarde in vergelijking met die van de watervrije stof ten gevolge heeft, ook hier Δ' door de bijvoeging van kristalwatermoleculen kleiner wordt en wel in zoo sterke mate, dat, als men niet verder dan tot stikstoftemperaturen afdaalt, $\Delta' = 0$ blijkt te zijn geworden, terwijl bij het watervrije zout $\Delta' = 24°$ is.

Berekent men hier het aantal magnetonen voor het gekristalliseerde zout met $C = \chi T$ $(\Delta' = 0)$, en voor het watervrije met behulp van $C' = \chi(T + \Delta')$ en met $\Delta' = 24°$, zoo vindt men in beide gevallen hetzelfde aantal magnetonen nl. 29. Dit is één minder dan in de oplossingen gevonden wordt. [1])

§ 11. *Nadere opmerkingen omtrent ferrosulfaat en ferrisulfaat.* Na afloop van het in Med. N°. 129*b* behandelde onderzoek werd overgegaan tot het bepalen van het watergehalte der preparaten ferrosulfaat I en ferrosulfaat III.

Volgens vriendelijke inlichtingen van Prof. van Itallie bleken de preparaten echter ook ferri naast ferro te bevatten. Zij kunnen dus geen betrouwbaren grondslag voor berekeningen over het aantal magnetonen geven en om deze mogelijk te maken zullen de metingen met zuiverder preparaten worden herhaald.

De in Med. N°. 129*b* verkregen qualitatieve uitkomst omtrent het optreden van storingen van de 1e soort bij de wet van Curie en omtrent de mogelijkheid om met eene correctie de constante van Curie voor deze stoffen te vinden behoudt echter haar waarde.

[1]) P. Weiss. Journal de physique 1911 p. 976.

Wat het ferrisulfaat betreft, waarop de metingen in § 4 van Med. N°. 129*b* betrekking hadden, hiervan kan het bijmengsel in eerste benadering op $^3/_7$ water worden gesteld. De moleculaire susceptibiliteit van ferrosulfaat is dus ongeveer $^1/_6$ kleiner dan die van ferrisulfaat, zoodat ook bij dit ijzerzout de valentie zich doet gelden; dit alles in tegenstelling met wat in § 4 werd opgemerkt.

Wij merken nog op, dat de zin en de orde van grootte van de correcties, die noodig zouden zijn om uit de metingen omtrent het ferrosulfaat I van onze Meded. N°. 129*b* en omtrent het gekristalliseerde ferrosulfaat van KAMERLINGH ONNES en PERRIER in Med. N°. 122*a* het aantal magnetonen van de zuivere stoffen in beide gevallen af te leiden, het mogelijk doen schijnen, dat bij ferrosulfaat tweeërlei analogie met mangaansulfaat bestaat. Evenals bij mangaansulfaat het aantal magnetonen in de gekristalliseerde en in de watervrije stof hetzelfde is, zou ook bij gekristalliseerd ferrosulfaat, (als voor de watervrije stof de constante van CURIE met behulp van de correctie door $\Delta' = 31°$ berekend wordt), hetzelfde als bij watervrij (nl. 26) gevonden worden, en in verdere analogie met mangaansulfaat het aantal magnetonen ook bij vast ferrosulfaat één minder dan in de oplossing zijn, als men daarvoor het getal mag nemen, dat door WEISS gevonden is [1]).

Mocht het verdwijnen van Δ' bij het tusschenvoegen der watermoleculen aan de vergrooting van den afstand der ijzeratomen, die daarvan het gevolg is, zijn toe te schrijven, dan zou het mogelijk zijn, dat bij verschillend gehalte aan kristalwater Δ' met het toenemen van het aantal moleculen kristalwater afneemt. Wij stellen ons daarom voor een zout, dat met een reeks verschillende aantallen moleculen kristalwater kristalliseert [2]), in dit opzicht te onderzoeken, en daaruit eene mogelijke afhankelijkheid van Δ' van de dichtheid af te leiden.

§ 12. *Platina.* Onderzocht werd een staafje zuiver platina van HERAEUS. De susceptibiliteit verandert zeer weinig met de temperatuur. Wegens de kleine waarde van χ is deze moeilijk nauwkeurig te bepalen. Gevonden werd: (zie tabel p. 1169).

De waarde bij kamertemperatuur ligt vrijwel tusschen die van OWEN, 0.80 resp. 0.89, HONDA 1.097, KOENINGSBERGER 1.35, FINKE 1.06 (alle bij 18° *C*). Wilde men met de toepassing van den regel $C' = \chi\ (T + \Delta')$ zoover gaan dat men hem ook op platina toepast, dan zou hieruit volgen $\Delta' = 2440°$ en voor het aantal magnetonen n uit C' berekend: $n = 10$.

[1]) P. WEISS. Journ. de physique 1911. p. 977.

[2]) Vergelijk het onderzoek van Mlle FEYTIS, C. R. 153, p. 668. 1911 over den invloed der opvolgende kristalwatermoleculen op . Dit zou het gevolg kunnen zijn van eene verandering van Δ' bij onveranderd aantal magnetonen.

TABEL IX.

Platina I.

T	$\chi.10^5$	grenswaarde van H in Kilogauss.
290°.2 K	0.973	
77.4	1.061	11—17
20.1	1.080	
14.4	1.087	

§ 13. *Dysprosium oxyde.* Bij de gegevens van § 7 merken wij op, dat, gelijk uit eene nadere mededeeling van Kamerlingh Onnes en Perrier zal blijken, alle daar vermelde waarden voor χ in de verhouding 1 : 1.065 vergroot moeten worden, waardoor ook het door hen in Med. 122*a*. § 2 medegedeelde, op een rekenfout berustende verschil van de bij gewone temperatuur door Mlle. Feytis gevonden waarde tot eene afwijking binnen de grenzen van nauwkeurigheid wordt teruggebracht, en dat het dysprosiumoxyde dus ook nagenoeg in denzelfden toestand blijkt te zijn geweest als het door haar is gebruikt. Onze gevolgtrekkingen ondergaan door de aan te brengen correctie geene verandering.

§ 14. *Zuurstof.* Door Kamerlingh Onnes en Perrier is de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof reeds volgens 2 methoden bepaald. Zij is nu ook nog volgens de aantrekkingsmethode onderzocht ongeveer zooals de susceptibiliteit van vloeibare waterstof in Med. no. 122*a*. Een luchtledig cylindrisch glazen buisje werd in het magneetveld gehangen en dan de afstooting gemeten, die het buisje ondervond, wanneer de omringende ruimte met vloeibare zuurstof werd gevuld. De gevonden waarde bij $T = 90°.1$ K stemt goed overeen met die uit Comm. no. 116; het geringe verschil bij de andere temperaturen (79 .1 K en 70°.2 K) wordt verklaard doordat de temperaturen niet geheel zeker bepaald konden worden.

In de volgende tabel staan de gevonden waarden naast die van Kamerlingh Onnes en Perrier volgens hunne formule $\chi / T = 2.284.10^{-5}$.

De vraag rijst natuurlijk of ook de afwijking van vloeibare zuurstof door de formule $C' = \chi\ (T + \Delta')$ kan worden voorgesteld. Wanneer men $\Delta' = 71°$ stelt, gelukt dit vrij goed zooals blijkt uit Tabel XI, waarin de waarden van χ ontleend zijn aan Kamerlingh Onnes en Perrier, Comm. N°. 116 Tabel III.

TABEL X.

Vloeibare zuurstof.

T	$\chi.10^6$ *K.O.* en *O.*	$\chi.10^6$ (*K.O.* en *P.*)
90°.1 *K*	241.1	240.6
79.1	258.1	256.8
70.2	270.7	272.6

Uit C' volgt voor het aantal magnetonen van de in het molecuul vrij bewegelijk aangenomen atomen per atoom 11 (berekend 11.04),

TABEL XI.

Voorstelling van de susceptibiliteit van vloeibare zuurstof door $\chi(T+\Delta')=C'$, $\Delta'=71°$.

Temp.	$\chi.10^6$	$\chi(T+71)\,10^6$.	opm.
90.1	240.6	38760	vloeistof
71.35	269.9	38420	
64.9	284.2	38620	

of ook, in de onderstelling dat twee gasmoleculen in den vloeistoftoestand onwrikbaar verbonden zijn, 11 per molecuul van twee atomen.

Met $\Delta'=71°$ volgt tevens voor $T=293°$ K. uit $\chi(T+\Delta')=38600$, het gemiddelde der getallen in de tabel,

$$\chi_{293°\ \mathrm{K.}}=106.0\times10^{-6}.$$

Dit is zeer nabij de waarde, die door WEISS en PICCARD [1]) voor gasvormige zuurstof bij 20° C. gevonden is, waaruit 7 magnetonen voor elk der onwrikbaar verbonden gedachte zuurstof atomen volgt.

Er schijnt op een of andere wijze toeval in het spel, dat onze formule dit getal levert, terwijl juist van deze waarde uitgaande, boven 20° C. gasvormige zuurstof verder de wet van CURIE volgt [2]). De grafische voorstelling van $^1/_\chi$ als functie van T zou, zoo onze formule inderdaad tot 20° C. bleef gelden, uit twee snijdende lijnen

[1]) C. R. Tom. 155 p. 1234, 1912.

[2]) Volgens vriendelijke mededeeling van Prof. WEISS, die deze vraag nog bijzonder heeft nagegaan, stemmen de waarnemingen van CURIE en de wet van CURIE binnen de grenzen der waarnemingsfouten zoo overeen, dat Δ' niet meer dan $+8°$ of $-8°$ zou kunnen bedragen.

bestaan, die hun snijpunt juist bij de temperatuur hebben, waarbij de aangehaalde waarde bepaald is, wat zeker toevallig zou zijn.

Eene andere mogelijkheid, door Prof. WEISS in een vriendelijk schrijven geopperd, zou zijn dat er in het niet onderzochte gebied tusschen 0° C en —183° C eene discontinuiteit is, waarbij het dan toeval blijft, dat de voortzetting van de lijn voor de vloeibare zuurstof de andere voor gasvormige zuurstof juist bij 20° C. snijdt. Voor deze opvatting is veel te zeggen. Inderdaad is het mogelijk dat de verandering van dichtheid bij overgang van vloeibare zuurstof tot gasvormige Δ' tot nul maakt, hetgeen bij verdamping discontinu zou geschieden. Dit zou in overeenstemming zijn met wat in § 10 voor den invloed der watermoleculen op de waarde van Δ' voor mangaansulfaat werd afgeleid, en verder geheel in overeenstemming met de opvatting van WEISS dat het moleculaire veld essentieel van de dichtheid afhangt.

Wij kunnen dan verder opmerken, dat de overgang van dichtheid, die bij verdamping discontinu plaats grijpt, langs een omweg ook continu kan plaats grijpen. In den zooeven gevolgden gedachtengang zou, wanneer wij aannemen, dat de afwijking van de wet van CURIE voor vloeibare zuurstof door een Δ' wordt bepaald, en letten op de verandering van het aantal magnetonen, die dan tevens moet worden aangenomen, de lijn, die $^1/_\chi$ voor zuurstof van bepaalde dichtheid voorstelt als functie van de temperatuur evenals bij magnetiet een aaneenschakeling van misschien door afgeronde stukken verbonden rechte lijnen zijn. De magnetische toestandsvergelijking, welke de susceptibiliteit als functie van dichtheid en temperatuur uitdrukt (met het oog op het vaststellen waarvan, verg. Med. N°. 116 § 1 de proeven van KAMERLINGH ONNES en PERRIER werden ondernomen) zou voor verschillende dichtheden door een reeks van dergelijke, voor de verschillende dichtheden verschillende, geknikte lijnen worden gegeven.

Wij mogen echter niet over 't hoofd zien, dat het volstrekt niet vaststaat, dat ook in het geval van de zuurstof de afwijkingen van de wet van CURIE door een met de dichtheid veranderlijke Δ' wordt bepaald, en het bijv. voor de hand ligt aan eene associatie van moleculen tot complexen met vermindering van het aantal magnetonen te denken.

Hoe het zij, de aandacht wordt hier opnieuw gevestigd op de belangrijke vraag of de afwijkingen van de wet van CURIE afhangen van eene eigenschap van het atoom binnen het enkele molecuul of van het bijeenkomen der moleculen tot op zeer geringen afstand. In § 3 van Med. N°. 122*a* door KAMERLINGH ONNES en PERRIER is medegedeeld, dat voorloopige proeven voor mengsels met vloeibare zuurstof en stikstof, die door betere definitieve weldra vervangen

zullen worden, en waarbij uitgegaan werd van de zooeven aangehaalde voorstelling der associatie, er op schenen te wijzen, dat het brengen der moleculen op grooteren afstand door verdunning in den vloeistoftoestand geen invloed van belang op de afwijkingen van de wet van CURIE opleverde. Hier wordt nu de vraag opgeworpen in dezen vorm: of Δ' eene grootheid is, die, als eigen aan het atoom in het enkele molecuul, in gasvormigen toestand ook nog kan worden gevonden, of wel alleen door het in de onmiddelijke nabijheid van elkaar brengen der moleculen tot ontwikkeling kan komen. Verdere reeds vroeger beraamde proeven [1]), die wij met zuurstof zullen doen, moeten daarover beslissen. (*Wordt vervolgd*).

Aardkunde. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: „*Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone.*"

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

(Zal in het Verslag der volgende zitting worden opgenomen).

Daar tengevolge der typografenstaking het drukken van het Verslag der Zittingen en van de Engelsche vertaling stagnatie ondergaat, verzoekt de Voorzitter de goedkeuring der Leden om, zoodra weêr gedrukt zal kunnen worden, de regeling van het verschijnen der Zittingsverslagen en der Proceedings over te laten aan de prudentie van den Secretaris.

De vergadering verleent deze goedkeuring.

De vergadering wordt gesloten.

[1]) Bij het ter perse gaan van deze Mededeeling zijn de bedoelde proeven reeds zoover gevorderd, dat met grond als uitkomst er van mag worden aangenomen, dat gasvormige zuurstof van 90 maal de normale dichtheid tot — 130° C. aan de wet van CURIE gehoorzaamt.

(13 Maart, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 22 Februari 1913.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1174.
Jaarverslag der Geologische Commissie over 1912, p. 1175.
P. VAN ROMBURGH: „Over het hexatriëen 1, 3, 5." p. 1176.
J. BOEKE: „Regeneratie van motorische zenuwvezels langs sensibele banen," p. 1179.
J. D. VAN DER WAALS: „Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt ter beantwoording van de vraag in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een vloeistof. Men doet dit het gemakkelijkst met behulp der ψ kromme," p. 1187.
W. DE SITTER: „Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht," p. 1188.
F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels." V. p. 1190.
W. KAPTEYN: „Ontwikkeling eener functie naar de functies $\gamma_n(x)$ van ABEL," p. 1204.
H. J. HAMBURGER en J. DE HAAN: „Over den invloed van vetzuren en zeepen op de phagocytose," p. 1216.
L. S. ORNSTEIN: „Over de theorie van de interferentieverschijnselen van Röntgenstralen, die een kristalplaat doorloopen." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. HAGA), p. 1223.
P. EHRENFEST: „Over EINSTEIN's theorie van het stationaire gravitatieveld." (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en H. KAMERLINGH ONNES), p. 1234.
C. VAN WISSELINGH: „Over intravitale neerslagen." (Aangeboden door de Heeren J. W. MOLL en F. A. F. C. WENT), p. 1239.
N. WATERMAN: „Onderzoekingen omtrent de interne secretie van het Pankreas." (Aangeboden door de Heeren C. A. PEKELHARING en C. H. H. SPRONCK), p. 1255.
H. A. BROUWER: „Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone." (Aangeboden door de Heeren G. A. F. MOLENGRAAFF en S. HOOGEWERFF), p. 1265.
JAN DE VRIES: „Een involutie van geassocieerde punten," p. 1269.
H. KAMERLINGH ONNES en Mevrouw ANNA BECKMAN: „Over piëzoelectrische en pyroelectrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof", p. 1277.
BENGT BECKMAN: Metingen over den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof." (Aangeboden door de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. A. LORENTZ), p. 1281.
H. KAMERLINGH ONNES: "Verdere proeven met vloeibaar helium. II. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz. VII. Het spanningsverschil noodig voor het stroomen der electriciteit door kwik beneden 4°,19 K.", p. 1284.
H. HAGA: Korte mededeeling over de dissertatie van den Heer J. BOEREMA: „De elektromotorische kracht van het Weston-normaalelement," p. 1305.
H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: „De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium." p. 1305.
J. R. KATZ: „Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk." (Aangeboden door de Heeren C. A. PEKELHARING en A. F. HOLLEMAN), p. 1305.
Aanbieding van boekgeschenken, 1305.
Vaststelling van den datum der volgende vergadering op 22 Maart, p. 1306.
Errata, p. 1306.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Heer MAX WEBER, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

2°. Missive van Zijne Excellentie den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 4 Februari 1913, met bericht dat bij 's Ministers beschikking van dien datum aan Mej. Dr. JOH. WESTERDIJK te Amsterdam, die dit jaar, voor rekening van het Buitenzorg-fonds en met eene subsidie der Regeering, zal worden uitgezonden naar het botanisch Station te Buitenzorg, ook voor het jaar 1913 een Rijkstoelage is toegekend, welk bedrag haar eerlang zal worden uitbetaald.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Missive van denzelfden Minister dd. 25 Januari 1913, waarbij wordt toegezonden een tweetal door den Gezant van Monaco te Parijs aan den Nederlandschen Gezant aldaar toegezonden exemplaren van het voorloopig programma van het op 25 Maart a.s. te Monaco te houden internationaal zoölogisch Congres.

Een dezer programma's werd reeds gezonden aan den Heer G. C. J. VOSMAER, die de Nederlandsche Regeering bij dat Congres zal vertegenwoordigen.

4° Missive van denzelfden Minister d.d. 12 Februari 1913, waarbij de Minister doet toekomen een programma van het te Toronto te houden 12e internationaal congres van geologen. In verband met een nader ontvangen schrijven van zijn ambtgenoot van Buitenlandsche Zaken zou het den Minister van Binnenlandsche Zaken aangenaam zijn als de wis- en natuurkundige Afdeeling der Kon. Akademie de beantwoording van Zijner Excellentie's missive van 10 Januari 1913, n°. 7, Afd. K.W., zooveel mogelijk kon bespoedigen.

Aan den Minister zal geantwoord worden dat de Heer G. A. F. MOLENGRAAFF zich bereid verklaard heeft, behoudens onvoorziene verhindering, de Nederlandsche Regeering, buiten bezwaar van 's Rijks schatkist, bij dat Congres te vertegenwoordigen.

5°. Eene uitnoodiging namens den „Verein für Naturwissenschaft in Braunschweig" tot het bijwonen der feestelijke zitting op 16 Februari 1913, ter herdenking van het 50-jarig bestaan van dit Genootschap.

Bericht werd gezonden dat de Akademie niet in de gelegenheid was een vertegenwoordiger te zenden, doch dat zij hartelijk deelnam in de herdenking en hare beste wenschen voor den bloei van het Genootschap aanbood.

6°. Een programma in de Fransche taal van het 9e Internationaal Congres van Physiologen, te Groningen van 2—6 September a.s. te houden.

Voor kennisgeving aangenomen.

7°. Een exemplaar der gedrukte Statuten van het „Institut international de physique Solvay" te Brussel.

Voor kennisgeving aangenomen.

Aardkunde. — De Heer H. E. DE BRUYN leest het *„Jaarverslag van de Geologische Commissie over* 1912."

In den loop van het jaar hadden geen wijzigingen in de samenstelling onzer Commissie plaats.

Geen mededeelingen van gedane grondboringen of terreinsinsnijdingen werden ontvangen.

Van den Heer A. E. VAN GIFFEN ontvingen wij nog niet het resultaat zijner onderzoekingen.

De Heer W. C. KLEIN, mijningenieur te Heerlen, zal voor ons monsters van boringen op de Veluwe onderzoeken. Door hem is ons medegedeeld dat hij in den loop van dit jaar ons de uitkomsten zal toezenden.

Van den Heer Dr. J. LORIÉ ontvingen wij een vervolg van vorige mededeelingen en wel een „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen, VIII." In den loop van dit jaar zal die verhandeling in de Mededeelingen worden opgenomen.

In Uw vergadering van April j.l. werd op ons advies besloten aan de Regeering in overweging te geven de registers en kaarten, betreffende monsters van boringen, verricht in de Zuiderzee, bij ons berustende, aan het Museum der Zuiderzeevereeniging, waar die monsters zich reeds bevinden, in bruikleen af te staan. Die stukken zijn door ons aan het Bestuur dier Vereeniging verzonden.

Omtrent de proefkaarteering van een geologische kaart van Nederland kunnen wij mededeelen, dat wij deze gewichtige aangelegenheid met aandacht hebben nagegaan. De uitgebreidheid van de verschillende gezichtspunten en de noodzakelijkheid, die ons daarbij bleek, om met den Hoogleeraar J. A. GRUTTERINK nader in overleg te treden, hetgeen heeft plaats gehad, maakten dat wij nog niet een voorstel aan de Afdeeling konden indienen. Over de hoofdzaken zijn wij tot eenstemmigheid gekomen, zoodat een door ons in te dienen voorstel binnen korten tijd kan verwacht worden.

Een aanvraag voor een toelage voor het jaar 1914 vermeenen wij niet te moeten doen. De voor dit jaar toegestane gelden zullen ook voldoende zijn om in de behoeften van 1914 te voorzien.

De Geologische Commissie:
C. LELY, *Voorzitter.*
H. E. DE BRUIJN, *Secretaris.*

De conslusie van het verslag wordt door de vergadering goedgekeurd. Aan den Minister van Waterstaat zal een afschrift van het verslag met een begeleidend schrijven gezonden worden.

Scheikunde. — De Heer P. VAN ROMBURGH doet eene mededeeling: „*Over het hexatriëen* 1. 3. 5."

Eenige jaren geleden [1]), had ik de eer aan de Academie een drietal mededeelingen te doen over de resultaten van een onderzoek, dat in gemeenschap met den Heer VAN DORSSEN uitgevoerd was, en dat o.m. geleid had tot de bereiding van bovengenoemde koolwaterstof. Door het vertrek van den Heer VAN DORSSEN heeft de voortzetting van de studie van het hexatriëen vertraging ondervonden. Sinds werd echter een vrij aanzienlijke hoeveelheid ervan bereid en in toegesmolten flesschen bewaard. Daar het hexatriëen — wat naar analogie met andere onverzadigde verbindingen wel verwacht kon worden en ook tijdens het werken ermede bleek — vooral bij verwarming neiging tot polymerisatie vertoonde, heb ik den inhoud der fleschjes, die gedurende vijf jaar bewaard waren, aan een onderzoek onderworpen.

Bij de destillatie ging ruim 50 % beneden 80° over; het in de kolf overblijvende werd vervolgens in vacuum verder gedistilleerd. Bij omstreeks 100° ging dan ongeveer 30 % over, terwijl in de kolf een kleurlooze, zeer dik vloeibare massa achterbleef, die in benzol oplost. Uit die oplossing slaat aceton of alkohol ze weer neer. Verhit men het residu sterker, dan blijft er een kleurloos, doorschijnend, geleiachtig product, dat niet in benzol oplosbaar is maar daarin opzwelt.

De bij ongeveer 100°, in vacuo, kokende vloeistof ging, bij den gewonen luchtdruk gedistilleerd, bij ± 215° over, echter onder vorming van hooger kokende producten. Na fractioneering in vacuo, werd de hoofdmassa als eene volkomen kleurlooze vloeistof verkregen, die veel minder bewegelijk is dan het hexatriëen; kpt. 99.°5 bij 16 m.M.

De elementair analyse (gev. C 89.43, H 10.1; ber. C 89.91, H 10.09) en de dampdichtheidsbepaling (volgens HOFMANN: gev. 5,5; ber. 5.5) voerden tot de formule $C_{12}H_{16}$, zoodat de stof als een dimeer van het hexatriëen te beschouwen is.

$$S.G.^{11} = 0{,}880 \qquad n_D^{11} = 1.51951$$

$$MR = 55.2 \quad \text{Berekend voor } C_{12}H_{16} \doteqdot 53.54\ ^{2})$$

Het S.G. is aanzienlijk hooger dan dat van hexatriëen (0.7498 bij 13°) terwijl de exaltatie van de mol. refractie veel kleiner is. Dit springt vooral in 't oog, indien men de spec. exaltaties vergelijkt.

[1]) Zittingsverslag Nov. en Dec. 1905 en Juni 1906.

[2]) Hierbij is aangenomen, dat, onder ophelfing van twee dubbele bindingen, een ring gevormd is, waarvoor het hooge S.G. pleit.

Voor hexatriëen E $\Sigma_D = 3.125$
Voor het dimeer E $\Sigma_D = 1.037$

Het dimeer van hexatriëen addeert vrij gemakkelijk één mol. broom; bij verdere toevoeging ontwijkt er veel broomwaterstof. Het wordt door kaliumpermanganaatoplossing snel geoxydeerd. Het onderzoek ervan wordt voortgezet.

De methode volgens welke het hexatriëen indertijd verkregen was (nl. inwerking van mierenzuur op s. divinylglycol) sloot de mogelijkheid niet uit, dat het met gehydreerde derivaten ervan verontreinigd was en het scheen dus gewenscht te trachten het ook langs andere wegen te bereiden, dan wel het via gekristalliseerde derivaten te zuiveren. De Heer MULLER, chem. docts., die zich reeds gerumen tijd met de studie van het hexatriëen bezighoudt, is er in geslaagd de koolwaterstof uit het fraai kristalliseerende dibroomadditieproduct ervan te regenereeren. Ook heeft hij uit hexatriëen door behandeling met zwaveligzuur een vast product verkregen, waarvan het onderzoek nog niet is afgeloopen, en waaruit de koolwaterstof eveneens verkregen kan worden.

Verder kon verwacht worden, dat het hexatriëen zou ontstaan door wateronttrekking aan het hexadiëen 1.5-ol 4, welke alkohol, door reductie van het onlangs door den Heer LE HEUX [1]) beschreven divinylaethyleenoxyde te verkrijgen zou zijn. De opbrengst aan alkohol uit het reeds zoo moeielijk te bereiden oxyde was echter zoo gering, dat aan een toepassing dezer methode niet wel te denken viel.

In gemeenschap met den Heer VAN DORSSEN, heb ik indertijd getracht dezen alkohol te maken volgens de methode, die FERD. TIEMANN en R. SCHMIDT [2]) toegepast hebben om het homolinalöol te verkrijgen, waarbij zij een mengsel van allyljodide en methylheptenon op gegranuleerd zink lieten werken. Met acroleïne en allyljodide gelukte ons die reactie niet. Evenmin slaagden wij er in den gezochten alkohol te verkrijgen door inwerking van een aetherische oplossing dier stoffen op, volgens GLADSTONE en TRIBE, geactiveerd zink, terwijl bij een proef met 70 gr. zinkvijlsel, 60 gr. allyljodide en 60 gr. acroleïne in aetherische oplossing slechts een zeer geringe inwerking verkregen werd, zoodat wij van verdere proefnemingen afzagen.

De Heer LE HEUX heeft — te vergeefs echter — getracht den gezochten alkohol met behulp van allylbromide, acroleïne en magnesium te verkrijgen.

Het gunstige resultaat door Dr. C. J. ENKLAAR [3]) verkregen

[1]) Zittingsverslag April 1912.
[2]) B. **29**, 691 (1896).
[3]) Chem. Weekbl. **10**, 60 (1912).

door toepassing van de methode van FOURNIER [1]) op crotonaldehyde ter bereiding van het heptadiëen 2.6-ol 4, was de aanleiding, dat de Heer LE HEUX, om den door hem verkregen alcohol in ruimere hoeveelheid te verkrijgen, volgens het voorschrift van FOURNIER, allyl *bromide* zinkdraaisel en absoluten aether op acroleïne liet werken. Met een opbrengst van 30 % der theorie werd nu het hexadiëen 1.5-ol 4 verkregen als eene bij 132°.2—132°.4 kokende vloeistof (bar. 769 mM.) Elementair analyse en dampdichtheidsbepaling bevestigden de formule $C_6H_{10}O$.

$$d_4^{10.5} = 0.8698 \qquad n_D^{10.5} = 1.45231$$

$$MR = 30.44 \qquad \text{ber. } 30.498$$

De reuk van den alkohol herinnert aan dien van allylalkohol, hij heeft echter niet de prikkelende nawerking.

Met azijnzuuranhydride en een druppel zwavelzuur ontstaat het acetaat als eene bij 151.°2—152°.7 kokende vloeistof.

Phosphortribromide geeft het bromide (kpt. bij 35 mM. 59°—63°), dat zeer gemakkelijk 1 mol. broom addeert; verdere additie van broom verloopt zeer langzaam, echter zonder dat broomwaterstof optreedt.

Uit dezen alkohol heeft nu de Heer MULLER, zoowel door inwerking van kaliumbisulfaat als van phtaalzuuranhydride een koolwaterstof verkregen, die naar voorloopige proeven te oordeelen hexatriëen is.

Naar aanleiding van het door Dr. C. J. ENKLAAR, (loc. cit.), waargenomen feit, dat door sterke afkoeling het door hem bereide homoloog van hexatriëen gekristalliseerd verkregen kan worden, heeft de Heer MULLER een juist versch bereid en met zorg gefractioneerd praeparaat van hexatriëen in een mengsel van vast koolzuur en alkohol afgekoeld en het eveneens gekristalliseerd [2]) verkregen, zoodat hiermede nog een weg ter zuivering van deze koolwaterstof openstaat.

Ten slotte kan hier nog vermeld worden, dat de Heer LE HEUX door reductie van het chlooracetine van s. divinylglycol met koperzink in aetherische oplossing, onder toevoeging van zoutzuur, eene bij 77°—81° kokende vloeistof verkreeg, die bij sterke afkoeling kristalliseerde en zeer waarschijnlijk hexatriëen 1, 3, 5 is. Met broom althans geeft zij een dibromide, identisch met dat, hetwelk uit genoemde koolwaterstof ontstaat.

Utrecht. *Org. Chem. Lab. d. Univ.*

[1]) Bull. Soc. Ch [3] 11, 121 (1894).

[2]) Praeparaten, die eenigen tijd bewaard zijn geworden en dan polymeren bevatten, worden ook bij deze lage temperatuur niet vast.

Anatomie. — De Heer BOEKE doet eene mededeeling: „*Regeneratie van motorische zenuwvezels langs sensibele banen.*" (Met 3 tekstfiguren).

Na de eerste ontdekkingen van FONTANA, MONRO, CRUIKSHANK in het laatst der 18de eeuw is het verschijnsel der zenuwregeneratie door een zeer groot aantal onderzoekers onderzocht geworden. Men leerde de aanvankelijke degeneratie kennen van het door de doorsnijding van de zenuw van zijn centrum gescheiden periphere gedeelte, men zag hoe van uit het centrale stuk de zenuwvezels uitgroeiden, hoe deze zenuwvezels in de oude baan van het gedegenereerde periphere gedeelte indrongen, het eindorgaan bereikten, en zoodoende een eindelijk herstel van functie mogelijk was. Men zag tevens daarbij, dat de regenereerende zenuwdraden ook in een zenuw, waarmede zij oorspronkelijk niets te maken hadden, kunnen indringen, en hoe bijvoorbeeld motorische vezelen uit het centrale einde van den doorgesneden nervus accessorius in het periphere gedeelte van den eveneens doorsneden nervus facialis kunnen indringen, en zoo tot herstel van de functie der door den n. facialis geïnnerveerde mimische gelaatspieren kunnen leiden.

Het spreekt van zelf, dat daárbij ook de vraag ter sprake kwam, of het mogelijk zou zijn, dat motorische vezelen in het periphere gedeelte van een sensibelen zenuwdraad kunnen ingroeien, of omgekeerd, en zoo ja, wat daarvan het eindresultaat zou zijn.

Op deze vraag, door BIDDER in 1849 het eerst gesteld, door PHILIPEAUX en VULPIAN in 1863 nauwkeurig bewerkt, door meerdere onderzoekers in den loop der jaren onderzocht, is nu tot op den huidigen dag door ongeveer alle onderzoekers een negatief antwoord gegeven. Zoo geeft A. BETHE, die in 1907 voor het laatst dit probleem bewerkte [1]), als het resultaat van zijn onderzoek aan, „dass auch unter den für die Vereinigung günstigeren Bedingungen (nach Durchschneidung der motorischen Wurzeln) eine funktionelle oder auch nur trophische Verwachsung zwischen rezeptorischen und motorischen Fasern nicht eintritt". (l.c. pag. 481).

En toch moet de bovengenoemde vraag in positieven zin worden beantwoord.

Om dit na te gaan, werd dezelfde weg ingeslagen als bij de klassieke proeven van PHILIPEAUX en VULPIAN (1863, 73) werd gevolgd, nl. de nervus lingualis en hypoglossus doorsneden. Ik verbond echter

[1]) PFLUGER's Archiv, 116 Bd. 1907.

niet, zooals door deze beide onderzoekers was gedaan, het centrale einde van den lingualis met het periphere einde van den hypoglossus, doch, zooals ook BETHE in 1903 deed, werd door mij steeds het centrale einde van den doorsneden n. hypoglossus met het periphere einde van den n. lingualis verbonden. De beide andere zenuwstukken werden steeds, zoo ver zij bereikt konden worden, geëxstirpeerd.

De geheele cyclus van experimenten was de volgende:

a. bij een aantal volwassen egels werd aan de rechterzijde de nervus hypoglossus doorsneden. Eenige dagen tot maanden na de operatie werden de dieren gedood, na verbloeding en doorspoeling van het bloedvaatstelsel met de vloeistof van RINGER-LOCKE door injectie van neutrale formol in de aorta gefixeerd, daarna werden in de tong door middel van de BIELSCHOWSKY-methode de zenuwfibrillen gekleurd, en dwarsdoorsneden door de tong onderzocht.

De verschijnselen van regeneratie van de motorische zenuwvezelen in de tong, nadat de doorsneden einden van den hypoglossus zich weder hadden vereenigd, wil ik hier verder buiten bespreking laten. Ons boezemt hier slechts belangstelling in het feit, dat in de preparaten, vervaardigd van dieren, die 5 tot 10 dagen na de operatie werden gedood, alle hypoglossenvezelen van de eene zijde van de tong waren gedegenereerd, terwijl de lingualisvezelen natuurlijk geheel intact gebleven waren. Door deze voorloopige proeven verkreeg ik dus een zeer nauwkeurig beeld van de topographische verhoudingen en de onderlinge ligging van de beide zenuwen in de tong, van den samenhang der lingualisvezelen met groepen van sympathische ganglioncellen, enz. Indien men nu slechts bij de latere definitieve experimenten zorg draagt, de tong altijd op dezelfde plaats te doorsnijden (bijvoorbeeld daar, waar zij ophoudt met den mondbodem vergroeid te zijn, dus vrij in de mondholte komt te liggen), en analoge plaatsen van de doorsneden met elkaar vergelijkt, kan men, tenminste wat de doorsneden der grootere zenuwstammen betreft, altijd dadelijk aangeven, of men een hypoglossus- of wel een lingualisdoorsnede voor zich heeft. Voor een juiste en zekere beoordeeling van de verhoudingen zijn dergelijke voorloopige proeven dus noodzakelijk.

b. Nu werden bij een volgende reeks volwassen egels aan de rechterzijde van den hals de nervus lingualis en hypoglossus doorkliefd, terwijl zooveel mogelijk zorg gedragen werd, geen andere elementen te laedeeren. Als men eenige routine hierin heeft verkregen, kan men in een terrein van enkele millimeters grootte opereeren, en behoeft slechts één spiertje gekliefd te worden. Daarop werd dan het centrale einde van den n. hypoglossus tegen het periphere einde van

den n. lingualis gelegd, werden de beide andere stukken zoo ver mogelijk geëxstirpeerd, en werd de wonde gesloten. Eenige weken tot maanden na de operatie werden dan de dieren gedood en op de boven beschreven wijze verder behandeld. Om ulceratieve processen aan de verlamde en gevoelloos gemaakte rechter tonghelft te voorkomen, werden voor de operatie alle tanden en kiezen rechts van hun kroon beroofd. De dieren hadden daarvan niet den minsten last, en ulceratieve processen aan de tong bleven uit.

Bij het onderzoek van het lidteeken bleek nu in de eerste plaats, dat in een groot aantal van de gevallen (20 dieren van groep b werden geopereerd, bij 11 was vergroeiing van de zenuweinden opgetreden) de vergroeiing van de beide heterogene zenuwstukken voortreffelijk gelukt was. Het centrale stuk van den hypoglossus bleek vast vergroeid te zijn met het periphere gedeelte van den lingualis, en dit laatste bleek reeds na 1 tot 2 maanden weder wit, merghoudend, te zijn geworden. Indien slechts voldoende tijd verloopen was nadat de operatie was verricht, bleek ook het lidteeken zelf reeds merghoudend te zijn geworden. Slechts kreeg ik den indruk, dat het vergroeiingsproces iets langer duurde dan na eenvoudige doorsnijding van den nervus hypoglossus. Terwijl bij de proeven der groep *a* dikwijls reeds na verloop van een maand de regenereerende zenuwvezels in de tong zelf zichtbaar waren en na anderhalven maand reeds de motorische eindplaten tot in de tongpunt toe bezig bleken zich op de spiervezelen te vormen, kon ik bij de experimenten der groep *b* eerst na 2 of 3 maanden de geregenereerde zenuwvezels in de tong zelf aantoonen.

Mikroskopisch onderzoek van het lidteeken bevestigde volkomen het resultaat van het makroskopisch onderzoek. Door het lidteeken heen was een volkomen vergroeiing van de beide zenuweinden tot stand gekomen. De regenereerende zenuwvezelen van den hypoglossus groeien in de baan van den lingualis in, en groeien daarin verder uit, juist zooals dat bij de regeneratie van homogene zenuwen geschiedt. Men ziet juist hetzelfde beeld van dooreenvlechten van de neurofibrillenbundels, de axonen, in 't lidteeken, het langzaam voortdringen van de regenereerende axonen en ten slotte het indringen van de vezelen in het gedegenereerde periphere zenuwstuk, in casu in de baan van den peripheren n. lingualis. Bijna alle regenereerende hypoglossus-vezelen dringen in het periphere zenuwstuk (in casu den n. lingualis) binnen, slechts enkele vezels groeien langs dezen zenuw in het perineurale bindweefsel uit.

Slechts verkreeg ik ook bij 't microscopisch onderzoek den indruk, dat het proces hier langzamer en vooral moeilijker gaat dan bij de

vergroeiing van homogene zenuweinden. De vezelen groeien langer en sterker door elkaar heen, voor zij de periphere zenuwbaan hebben bereikt en daarin kunnen binnendringen, en er worden een veel grooter aantal zoogen. spiralen van PERRONCITO gevormd. Daar nu evenwel de hypoglossus een grooter aantal zenuwvezels bevat dan de lingualis, wordt toch ten slotte de geheele lingualis-baan gevuld met uit den hypoglossus uitgegroeide regenereerende zenuwdraden.

Onderzoekt men dan ook bij een goed geslaagd experiment (en slechts deze komen hier in aanmerking) een doorsnede door de tong, dan ziet men de doorsneden der lingualis-takken geheel gevuld met geregenereerde fibrillenbundels, de hypoglossus-takken geheel en al of bijna geheel ledig, met slechts de banden van BÜNGNER als overblijfsels van de te grond gegane zenuwvezels er in voorhanden.

Dit geldt nu — en daarin ligt het antwoord op de boven gestelde vraag opgesloten — niet alleen voor de groote zenuwtakken, doch ook voor de kleinste vertakkingen der beide zenuwen. Zijn de doorsneden der hoofdstammen van den n. hypoglossus leeg (d. w. z. zonder uitgroeiende axonen) dan zijn ook alle hypoglossustakken tot zelfs de kleinste toe, leeg, terwijl zelfs in de kleinste lingualis-vezelen dichte bundels van regenereerende axonen voorhanden zijn.

Zijn de regenereerende, uitgroeiende hypoglossus-vezelen in de lingualisbaan binnengedrongen, dan is het hun blijkbaar onmogelijk, die weder te verlaten, en zijn zij gedwongen tot in de fijnste vertakkingen van den nervus lingualis, tot in de submucosa en onder het epithelium van de tong, in het slijmvlies dus, den eenmaal ingeslagen weg te volgen. En zoo vindt men dan ook bij een goed geslaagd experiment 2 tot 3 maanden na de operatie alle lingualisvezelen in de tong dicht gevuld met geregenereerde axonen, en vooral in het subepitheliale bindweefsel een dichten plexus van zenuwvezels, bijna als in het normale linker gedeelte van de tong, terwijl de hypoglossus-vezelen ledig zijn en geen enkele geregenereerde motorische eindplaat op de spiervezelen is te vinden, in volkomen tegenstelling met hetgeen men vindt na eenvoudige doorsnijding van den hypoglossus, waarbij dus de regenereerende zenuwdraden direct in de oude hypoglossus-banen konden binnendringen.

Zijn regenereerende zenuwvezels eenmaal in een bepaalde periphere zenuwbaan ingedrongen, dan kunnen zij die niet meer verlaten, en zijn zij gedwongen binnen die zenuwbaan verder te groeien. Dat is een regel, die zelfs al uit de verschijnselen, die zich bij het gewone regeneratieproces afspelen, kan worden afgeleid, doch welke nergens zoo duidelijk zich manifesteert als hier. De takken van den nervus lingualis slingeren zich op hun weg naar het tongslijmvlies in talrijke

windingen tusschen de spierbundels door, hetgeen bijzonder duidelijk blijkt bij de preparaten van proefreeks *a*. Zij leggen daarbij dikwijls een langen weg af, en gaan daarbij dikwijls vlak langs spiervezels en spiervezelbundels. En toch verlaat geen enkele hypoglossus-vezel de lingualisbaan, om een eindplaat op de spiervezels te vormen, terwijl men bij de gewone regeneratie van hypoglossusvezelen langs de hypoglossusbaan overal het uittreden van zijtakken tot het vormen van eindorganen op de spieren kan waarnemen [1]) (zoogenaamde neurocladische prikkels).

Men kan zich nu evenwel afvragen, of deze in de baan van den nervus lingualis regenereerende zenuwvezels wel werkelijk hypoglossus-vezelen zijn, en of niet wellicht toch lingualis-vezels, uit het centrale stuk van den n. lingualis uitgroeiende, in de periphere lingualisbaan binnengedrongen zijn en de indringende hypoglossusvezelen hebben verdrongen. Na al hetgeen in de laatste jaren over zenuwregeneratie bekend geworden is, zou dit zelfs zeer goed mogelijk kunnen zijn. Om deze mogelijkheid uit te schakelen, werd bij verscheidene dieren, bij welke voor 3 tot 4 maanden het centrale stuk van den n. hypoglossus met het periphere stuk van den n. lingualis was verbonden, het lidteeken weder geopend, en nadat vastgesteld was dat de beide zenuweinden zich vereenigd hadden en dat het periphere gedeelte van den n. lingualis reeds weder merghoudend was geworden, de centrale stomp van den n. lingualis opgezocht en weer doorgesneden, waarbij een zoo groot mogelijk gedeelte van de zenuw en van het den zenuwstomp omgevende bindweefsel (waarin misschien zenuwdraden uit den stomp uitgegroeid, verborgen konden zijn) werd verwijderd. Tien dagen na deze tweede operatie werd dan het dier gedood en op bovenvermelde wijze verder behandeld. Men kan dan wel als volkomen zeker aannemen, dat geen storende inmenging van lingualis-vezelen kan plaats vinden, want na 10 dagen zijn wel alle eventueel uitgegroeide lingualis-vezelen wederom gedegenereerd.

Bij een dergelijk experiment bleek nu uit het nauwkeurig onderzoek van de in een volledige serie doorsneden verdeelde plaats van vergroeiing der zenuweinden, dat werkelijk van uit den centralen lingualis-stomp geen enkele zenuwvezel in het periphere gedeelte van den lingualis was binnengedrongen, terwijl bijna alle uit het centrale einde van den hypoglossus uitgroeiende zenuwvezels hunnen weg gevonden hadden in het periphere lingualis-gedeelte. Ook bleken geen andere zenuwen (spierzenuwtakjes bijvoorbeeld) in den nervus

[1]) Men vergelijke J. Boeke, Ueber De- und Regeneration motorischer Endplatten, etc in Verhandl. der Anat. Gesellsch. Versamml. in München. April 1912. S. 152.

lingualis te zijn binnengedrongen, zoodat het mij toeschijnt, dat tegen de resultaten van dit experiment geen steekhoudende bezwaren kunnen worden ingebracht. De boven beschreven waarnemingen werden dus door dit experiment volkomen bevestigd. De hier volgende waarnemingen werden aan dit object verricht.

De regenereerende vezelen van den n. hypoglossus dringen dus ongehinderd in de baan van den peripheren n. lingualis binnen, en volgen deze baan tot in de fijnste vertakkingen van den nerveuzen plexus in de mucosa van de tong. Van autogene regeneratie (A. Bethe) was geen spoor te bemerken. Voor de experimenten werden trouwens alleen volwassen dieren gebezigd, die ook volgens Bethe geen autogene regeneratie vertoonen.

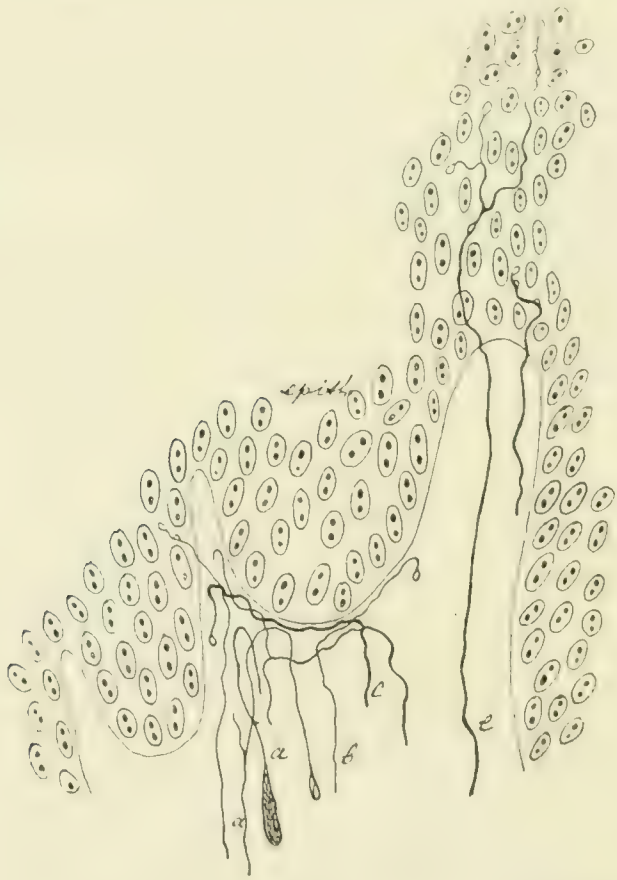


Fig. 1. Hypoglossus-vezelen in epithelium en bindweefsel van het slijmvlies van de tong.

a, *b*, *c*. Opstijgende vezels, die aan de onderzijde van het epithelium ombuigen, en met een eindknopje in het bindweefsel eindigen.

e = vezels, die in het epithelium binnendringen.

Aan het einde van de vertakkingen van den n. lingualis aangekomen, werden door de hypoglossus-vezelen zelfs eindorganen gevormd.

Op de eigenaardigheden van vorm en uitbreiding dezer eindorganen zal ik hier niet dieper ingaan, daar dat niet mogelijk is zonder een groot aantal afbeeldingen en wijdloopige beschrijvingen. Slechts enkele punten wil ik iets nader bespreken.

Het is op zichzelf reeds merkwaardig, dat de in de lingualisbaan binnengedrongen hypoglossusvezelen, aan het einde dier baan gekomen, zich gaan vertakken en eindknoppen gaan vormen. Zij vormen daarbij echter niet alleen eindvertakkingen in het bindweefsel, doch dringen zelfs in het epithelium binnen. Meestal blijven deze fijne uitloopers in de basale lagen van het epithelium liggen en vormen zij daar eindnetjes om enkele epitheelcellen, somtijds echter dringen zij ook dieper in het epithelium binnen (fig. 1 *e*).

Het schijnt echter, dat het epithelium daarbij een zekeren weerstand biedt, die het voor de zenuwvezelen moeilijk maakt er in door te dringen. Want terwijl men in de gezonde tonghelft overal fijne vezeltjes in het epithelium ziet binnendringen, die men dan dikwijls tot in de bovenste cellagen vervolgen kan, ziet men aan de geopereerde zijde van de tong opvallend dikwijls, dat de fijne regenereerende hypoglossusvezelen loodrecht uit het bindweefsel opstijgen, aan de onderzijde van het epithelium aangekomen, òf ombuigen en weer in 't bindweefsel binnendringen, waar zij dan in een eindknopje eindigen (fig. 1 *a*), of wel, een eind weegs langs den onderkant van het epithelium loopen, zonder er in te dringen, om dan ten slotte òf er in te dringen of weder in 't bindweefsel terug te keeren (fig. 1 *b*, *c*).

In de tweede plaats is eigenaardig, dat de eindvertakkingen van de hypoglossusvezelen in het bindweefsel dikwijls een opvallende overeenkomst in vorm vertoonen met de eindplaten die bij de regeneratie na eenvoudige doorsnijding van den n. hypoglossus alleen (proefreeks *a*) op de spiervezelen van de tong gevormd worden. Als voorbeeld dienen fig. 2 en 3, waarbij fig. 2 de reproductie is van een eindvertakking van den hypoglossus, die plat tegen de onderzijde van het epithelium in een papil van het tongslijmvlies in het bindweefsel lag, en fig. 3 een geregenereerde motorische eindplaat op de tongspiervezelen voorstelt. Zelfs in een zoo volkomen ander milieu als waarin zij zich plegen te ontwikkelen, schijnen dus toch de hypoglossusvezelen er naar te streven, de voor hen typische eindvertakkingen voort te brengen.

Ten slotte zij nog het volgende vermeld. In het verloop van de

Fig. 2 Eindvertakking van een hypoglossus vezel in het bindweefsel van het slijmvlies (egelgroep *b*).

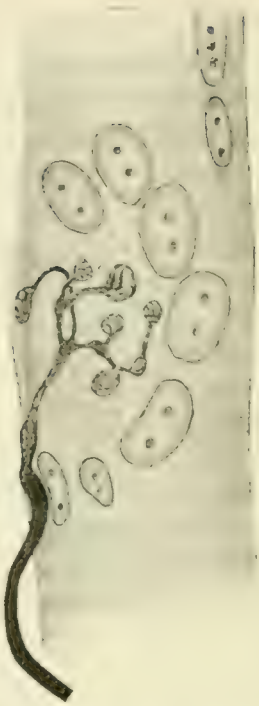


Fig 3. Geregenereerde motorische eindplaat van den hypoglossus op een spiervezel van de tong. (egel groep *a*).

vertakkingen van den nervus lingualis liggen groepen sympathische gangliencellen verspreid. De lingualisvezelen vormen op en om deze gangliencellen een duidelijk wijdmazig net- of vlechtwerk van omspinnende vezelen. Na de doorsnijding van den lingualis verdwijnen deze vezelen uit de preparaten, degenereeren dus blijkbaar. De hypoglossusvezelen schijnen nu niet in staat te zijn, deze omspinnende vezelen opnieuw te vormen. Tenminste ook daar waar bij de preparaten van serie *b* duidelijke groepen van gangliencellen naast lingualisvertakkingen lagen, die vol waren van regenereerende hypoglossusvezelen, vond ik in geen enkel geval een spoor van het bovengenoemde vlechtwerk.

Resumeerende blijkt dus, dat regeneratie van motorische vezelen in sensibele banen wel degelijk mogelijk is. Herstel van functie treedt daarbij echter niet op, daar de motorische axonen in de onmogelijkheid verkeeren hun eindstation (de spiervezelen) te bereiken.

Toch is ook hierbij nog wel in zekere mate een herstel van functie mogelijk. In de eerste plaats gaan enkele hypoglossusvezelen niet

over in het periphere gedeelte van den n. lingualis, doch groeien in het perineurale bindweefsel verder. Ook deze vezels bereiken, zij het dan ook veel later dan de andere, ten slotte de tongspieren en vormen dan direct motorische eindplaten op de spiervezelen, die dan echter doorgaans beperkt blijven tot die spiervezelen, die in de omgeving der groote zenuwstammen liggen. In de tweede plaats kan het voorkomen, dat een eindtakje van een geregenereerden hypoglossusvezel uit het submuceuze bindweefsel weer in het spierweefsel overgaat. Dan ziet men een dergelijk takje een eindweegs langs de spiervezels loopen, tot het ten slotte een klein eindplaatje op de oppervlakte daarvan vormt. Dit heb ik evenwel slechts in hoogst enkele gevallen en slechts bij dieren, die geruimen tijd (4 tot 5 maanden) na de operatie werden gedood en onderzocht, kunnen constateeren.

Leiden, 18 Februari 1913.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS spreekt: „*Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt ter beantwoording van de vraag, in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een vloeistof. Men doet dit het gemakkelijkst met behulp der ψ-kromme*".

Teekent men de ψ-kromme bij het tripelpunt, dan raken aan een zelfde rechte lijn 1° de ψ-kromme vloeistof-damp, 2° de ψ-kromme voor de vaste stof. Stellen wij het meest voorkomende geval, waarin $v_s < v_{cl} < v_d$ is. Bij verhooging van temperatuur dalen de ψ-krommen, maar niet evenveel. De vloeistofdampkromme daalt sterker dan de kromme van de vaste stof. Relatief stijgt dus ψ_s. En de raaklijn voor de coëxisteerende toestanden vloeistof-damp, en die voor de coëxisteerende toestanden vloeistof-vast zijn dus gescheiden. De druk is toegenomen, maar die voor de coëxistentie vast-vloeibaar veel meer dan voor de coëxistentie vloeistof-damp. Bij voortzetting van verhooging der temperatuur, zal de ψ-kromme voor de vloeistof steeds meer en meer tot de ψ-kromme van de vaste stof naderen en bij de temperatuur, waarbij de vaste toestand verdwijnt deze bij oneindig hoogen druk bereiken. Terwijl bij het kritisch punt vloeistof-damp deze twee toestanden identiek zullen worden, is daarentegen de vaste toestand door den vloeistoftoestand weggedreven. Dit heeft echter plaats bij een drukking gelijk oneindig en dus in een volume gelijk aan v_0. Boven deze temperatuur bestaat de vaste stof niet meer, maar wel de vloeistoftoestand. Ik heb echter elders aangetoond, dat

dan, als de druk weder tot oneindig nadert, en het volume dus tot v_o, de viskeus-vaste toestand waarschijnlijk zal intreden.

Beschouwen wij nu het geval, waarin, zooals bij water en ijs, $v_s > v_{vl}$ is, dan loopt de p,T-lijn voor de coëxisteerende phasen van uit het tripelpunt naar lagere temperaturen. Nu zijn er twee gevallen mogelijk, n.l. of dat deze lijn voortdurend naar lagere temperaturen blijft loopen, en p voortdurend stijgt tot oneindig groot; of dat zij na zeker minimum van temperatuur te hebben bereikt, weder, alvorens p oneindig groot is geworden, naar hoogere temperatuur gaat loopen. Mocht dit laatste het geval zijn, dan is er in de p,T-lijn der coëxistentie een punt, waarin $\frac{dp}{dT} = \frac{\eta_{vl} - \eta_s}{v_{vl} - v_s} = \infty$ is, of $v_{vl} = v_s$ is geworden. En voor de hooger gelegen punten der coëxistentielijn is dan $v_{vl} > v_s$ geworden, en het hierboven beschreven geval weder ingetreden. Maar ook als v altijd grooter dan v_{vl} blijft is er geen verschil van beteekenis. Bij de temperatuur van het verdwijnen van den vasten toestand, welke dan lager is dan de temperatuur van het tripelpunt, geschiedt dit verdwijnen bij een drukking gelijk oneindig. Daar nu echter v_s steeds grooter is dan v_{vl}, kunnen wij den term „weggedreven" moeilijk blijven volhouden. De volumes v_s en v_{vl} zijn evenwel ook nu beide gelijk v_o geworden, en bij verheffing der temperatuur is het weder alleen de vloeistof, welke bestaan kan.

Men zou nog, als wij ook hier weder aannemen, dat vloeistoffen onder zeer hoogen druk, en dus in zeer klein volume, bijna gelijk v_o, den viskeuzen toestand aannemen, op het volgende verschil kunnen wijzen. Is $v_s < v_{vl}$, dan hebben deze stoffen bij temperaturen, iets beneden die van het verdwijnen van den vasten toestand, in volumes die weinig grooter zijn dan v_o den vasten toestand, bij toenemend volume den viskeuzen toestand en bij verdere toename van het volume den vloeistoftoestand. Is daarentegen $v_s > v_{vl}$, dan is de volgorde der 2 vaste toestanden de omgekeerde.

Bij de hoogste temperatuur voor het bestaan van den vasten toestand is onder oneindigen druk het verschil tusschen vast en viskeus waarschijnlijk weggevallen.

Sterrenkunde. — De Heer De Sitter doet eene mededeeling over: *„Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht."*

Wanneer een lichtbron zich beweegt met eene snelheid u, dan is, volgens de lichttheorie van Ritz, de voortplantingssnelheid van het uitgezonden licht in de richting dier beweging $c + u$, als c de voort-

plantingssnelheid is van door eene rustende bron uitgezonden licht. In andere theoriën (LORENTZ, EINSTEIN) is de snelheid van het licht altijd c, onafhankelijk van den bewegingstoestand van de bron. Nu is het gemakkelijk in te zien dat de hypothese van RITZ tot gevolgtrekkingen leidt, die ten eenenmale onaannemelijk zijn.

Beschouwt men een der componenten van een dubbelster, en een waarnemer op een grooten afstand Δ. Laat de ster op den tijd t eene snelheid hebben waarvan de componente in de richting naar den waarnemer u zij. Er zal dan eene vergelijking bestaan

$$u = f(t - t_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Het licht, door de ster uitgezonden op den tijd t, bereikt den waarnemer op den tijd $\tau = t + {}^{\Delta}/_{c} - \alpha u$. Als men de tweede en hoogere machten van ${}^{u}/_{c}$ verwaarloost, is, in de theorie van RITZ, $\alpha = {}^{\Delta}/_{c^2}$. In de andere theorien is $\alpha = 0$. Men heeft derhalve, als $\tau_0 = t_0 + {}^{\Delta}/_{c}$ gesteld wordt,

$$u = f(\tau - \tau_0 + \alpha u) \qquad \text{of} \qquad u = q(\tau - \tau_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Als αu niet onmeetbaar klein is, zal de functie q verschillen van f. Voldoet dus (1) aan de wetten der mechanica, dan zal (2) daarmee in strijd zijn, en omgekeerd. Nu is α volstrekt niet klein. Bij spectroscopische dubbelsterren, waar ook u niet klein is, kan dus αu zeer aanzienlijke waarden bereiken. Neemt men b.v. $u = 100 \frac{KM}{sec}$ en veronderstelt men een parrallax van $0''.1$, d.i. ${}^{\Delta}/_{c} = 33$ jaren, dan wordt ten ruwste $\alpha u = 4$ dagen, dus geheel van dezelfde orde als de periode van vele der best bekende spectroscopische dubbelsterren.

Daar nu inderdaad de ervaring leert dat de *waargenomen* snelheden, d.i. de vergelijking (2), zich zeer goed door eene Keplersche beweging laten voorstellen, en ten overvloede in vele gevallen de uit de radieele snelheden afgeleide baan door visueele waarnemingen (zooals bij δ Equulei, ζ Herculis, etc.) of door eclipswaarnemingen (bij Algol-variabels) wordt bevestigd, moet men concludeeren $\alpha = 0$, d.i. de lichtsnelheid is onafhankelijk van den bewegingstoestand van de bron. De theorie van RITZ zou ons dwingen tot de absurde aanname dat de beweging dezer sterren niet door de gravitatiewet van NEWTON werd beheerscht, maar door eene andere, veel ingewikkelder wet, waarin de afstand van de ster tot de aarde zou moeten voorkomen.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.* V.

Wij hebben in de vorige mededeeling het geval buiten beschouwing gelaten dat de rechte lijn ZFZ_1 van fig. 1 (IV) met de lijn XFY dezer figuur samenvalt. Beweegt eene vloeistof zich van het punt F dezer figuur uit naar X of naar Y, dan is, zooals uit (11^a) (IV) volgt, zoowel de teller als de noemer van R gelijk nul.

De waarde van $\frac{dP}{dT}$ uit (11) (IV) wordt dan onbepaald, zoodat wij dit geval afzonderlijk zullen beschouwen. Om de berekeningen te vereenvoudigen bepalen wij ons hier weer tot het geval, dat de damp slechts één komponent bevat, zoodat wij x_1 en y_1 nul kunnen stellen.

Onze evenwichtsvoorwaarden zijn in dit geval door (18) (II) en (19) (II) gegeven; wij schrijven deze thans:

$$\left.\begin{aligned} x\frac{\partial Z}{\partial x} + y\frac{\partial Z}{\partial y} - Z + Z_1 &= 0 \\ (x-\alpha)\frac{\partial Z}{\partial x} + (y-\beta)\frac{\partial Z}{\partial y} - Z + \zeta &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Ontwikkelt men deze naar x, y, P en T en stelt men $x = \alpha$ en $y = \beta$, dan vindt men, als men dezelfde notatie behoudt, als in mededeeling (II):

$$\begin{aligned} & adx + bdy + \tfrac{1}{2}cdx^2 + ddxdy + \tfrac{1}{2}edy^2 + \ldots \\ & = -CdP + DdT + \ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2) \\ & \tfrac{1}{2}rdx^2 + sdxdy + \tfrac{1}{2}tdy^2 + \ldots = AdP - BdT + \ldots \quad (3) \end{aligned}$$

In vergelijking (3) ontbreken de termen $dxdP$, $dydP$, $dxdT$ en $dydT$. A, B, C, en D hebben hierin dezelfde beteekenis, als in mededeeling II; men moet daarin thans echter $x = \alpha$, $y = \beta$, $x_1 = 0$ en $y_1 = 0$ stellen.

Wij laten nu de met F verzadigde en met damp in evenwicht zijnde vloeistof de lijn ZFZ_1 in fig. 1 (IV) doorloopen. Wij stellen daartoe $dy = tg\,q\,.\,dx$; uit (2) en (3) volgt nu:

$$\begin{aligned} & (a + b\,tg\,q)\,dx + \tfrac{1}{2}(c + 2d\,tg\,q + e\,tg^2 q)dx^2 + \ldots \\ & = -CdP - DdT + \ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4) \\ & \tfrac{1}{2}(r + 2s\,tg\,q + t\,tg^2 q)\,dx^2 + \ldots = AdP - BdT + \ldots \quad (5) \end{aligned}$$

Wij laten nu de rechte lijn FZF_1 in fig. 1 (IV) met de lijn XFY dezer figuur samenvallen. Daar XFY de raaklijn is in het punt F aan de door F gaande vloeistoflijn van het heterogene veld, zoo is deze bepaald door:

$$(\alpha r + \beta s)dx + (\alpha s + \beta t)dy = adx + bdy = 0.$$

Als in fig. 1 (IV) de lijn ZFZ_1 dus met de lijn XFY samenval dan is $a + b\,tg\,q = 0$.

Substitueert men deze waarde van $tg\,q$ in (4) en (5), dan krijgt men:

$$-\frac{1}{2b^2}Q\ dx^2 + \ldots = -CdP + DdT + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\frac{1}{2b^2}S\,.\,dx^2 + \ldots = AdP - BdT + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Hierin hebben Q en S dezelfde waarde, als in mededeeling (II), namelijk:

$$Q = 2abd - a^2e - b^2c$$

$$S = a^2t + b^2r - 2abs = (rt - s^2)(\alpha^2 r + 2\alpha\beta s + \beta^2 t)$$

Bij eerste benadering kunnen wij ons bepalen tot de in (6) en (7) opgeschreven termen; wij vinden hieruit:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B}{A}\cdot\frac{Q - \mu S}{Q - \lambda S} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin μ en λ dezelfde beteekenis hebben als in mededeeling (II), nl.

$$\lambda = \frac{C}{A} \text{ en } \mu = \frac{D}{B}$$

verder volgt:

$$dP = \frac{B}{2b^2}\cdot\frac{Q - \mu S}{BC - AD}\cdot dx^2 \quad dT = \frac{A}{2b^2}\cdot\frac{Q - \lambda S}{BC - AD}\cdot dx^2 \quad . \quad . \quad (9)$$

waarin wij, evenals vroeger, $BC - AD > 0$ nemen.

Nemen wij eerst een P,x-diagram, zooals in de fig. 2 (IV) en 3 (IV). Daar $B = H - \eta$ steeds positief is, zoo heeft dP hetzelfde teeken als $Q - \mu S$. In mededeeling (II) hebben wij gezien dat $Q - \mu S$ negatief is, als de door F gaande kookpuntslijn der met F verzadigde oplossingen in het punt F naar O toe gekromd is. Het punt O stelt hier de in den damp optredende komponent voor. De kookpuntslijn heeft dan een vorm als kurve aFb in fig. 1 (II). Daar dP nu negatief is, zoo moet de P,x-kurve eenen vorm hebben als $cF'd$ in fig. 2 (IV).

Is de kookpuntslijn der met F verzadigde oplossingen in het punt F van het punt O af gekromd, zoo dat zij eenen vorm heeft als kurve aFb in fig. 2 (II), dan is $Q - \mu S$ positief. Uit de waarde van dP uit (9) volgt nu dat de P,x-kurve eenen vorm moet hebben als kurve $cF'd$ der fig. 3 (IV).

Om de T,x-kurve in de nabijheid van het punt F te vinden moeten wij twee gevallen onderscheiden.

$V > v$ of $A > 0$. Is $Q - \lambda S$ negatief, dan is de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F in de nabijheid van F naar O toe gekromd en heeft zij dus eenen vorm als kurve aFb in fig. 1 (II); dT is nu negatief en de T,x-kurve heeft dan eenen vorm als kurve $cF'd$ in fig. 2 (IV). Is $Q - \lambda S$ positief, dan heeft de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F eenen vorm als aFb in fig. 2(II); dT uit (9) is nu positief en de T,x-kurve heeft eenen vorm als $cF'd$ in fig. 3 (IV).

$V < v$ of $A < 0$. Is $Q - \lambda S$ negatief, dan heeft de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F eenen vorm als kurve aFb in fig. 4 (II); dT uit (9) is nu positief en de T,x-kurve heeft dus een vorm als kurve $cF'd$ in fig. 3 (IV). Is $Q - \lambda S$ positief, dan heeft de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F eenen vorm als kurve aFb in fig. 3 (II); dT uit (9) is nu negatief, zoodat de T,x-kurve eenen vorm heeft als kurve $cF'd$ der fig. 2 (IV).

Uit de waarde van $\frac{dP}{dT}$ uit (8) volgt dat deze niet gelijk is aan $\frac{B}{A}$; de met de rechte lijn XFY der fig. 1 (IV) overeenstemmende P,T-kurve zal in fig. 4 (IV) dus niet de smeltlijn Fd in F raken. Terwijl dus, zooals wij vroeger besproken hebben, alle PT-kurven in fig. 4 (IV) de smeltlijn van F in het punt F raken, is dit niet meer het geval, als de rechte lijn ZFZ_1 in fig. 1 (IV) met XFY samenvalt.

Om deze P,T-kurve in de nabijheid van het punt F nader te bepalen, elimineeren wij uit (6) en (7) dx^2; wij krijgen dan:

$$a_1\, dx^3 + \ldots = (AQ - CS)\, dP - (BQ - DS)\, dT + b_1\, dx dP + c_1\, dx dT + \ldots \quad \ldots (10)$$

Hierin zijn, daar dP en dT volgens (9) van de orde dx^2 zijn, $dxdP$ en $dxdT$ van de orde dx^3; de weggelaten termen zijn alle van de orde dx^4 en hooger. Wij substitueeren nu in (10) de waarde van dx, die wij uit (7) kunnen afleiden nl.:

$$dx + \ldots = a_2 \sqrt{AdP - BdT} + \ldots \quad (11)$$

waardoor (10) overgaat in

$$a_3\, (AdP - BdT)^{3/2} = (AQ - CS)\, dP - (BQ - DS)\, dT +$$
$$+ a_2\, (Adp - BdT)^{1/2} (b_1\, dP + c_1\, dT) \quad \ldots (12)$$

waarin de weggelaten termen van hoogere orde dan dx^3 zijn. Wij schrijven voor (12):

$$(AQ - CS)\, dP - (BQ - DS)\, dT = (b_2\, dP + c_2\, dT)\, (A\, dP - B\, dT)^{1/2} \quad . \quad (13)$$

of:

$$(a_4\,Y - b_4\,X)^2 = (b_2\,Y + c_2\,X)^2\,(AY - BX) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Om (14) te onderzoeken nemen wij eene rechte lijn $a_4\,Y - b_4\,X = \delta$, waarin δ oneindig klein, zoodat deze lijn evenwijdig aan en in de onmiddellijke nabijheid der raaklijn in het punt F ligt. Hare snijpunten met (14) zijn gegeven door:

$$a_4\,Y - b_4\,X = \delta \quad \text{en} \quad (b_2\,Y + c_2\,X)^2\,(AY - BX) = \delta^2.$$

Hieraan wordt voldaan door;

$$Y = a_5\,.\,\delta^{2/3} \quad \text{en} \quad X = b_5\,.\,\delta^{2/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

dus: $a_4 a_5 - b_4 b_5 = 0$ en $(b_2 a_5 + c_2 b_5)^2\,(Aa_5 - Bb_5) = 1$
of:

$$\frac{b_5^{\,3}}{a_4^{\,3}}\,(Ab_4 - Ba_4)\,(b_2 b_4 + c_2 a_4)^2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$\frac{a_5^{\,3}}{b_4^{\,3}}\,(Ab_4 - Ba_4)\,(b_2 b_4 + c_2 a_4)^2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Daar X en Y niet van teeken veranderen, als δ van teeken verandert, zoo volgt dat de P,T-kurve in het punt F een keerpunt heeft en wel zoo, dat men aan beide zijden van de raaklijn in F een tak van deze kurve vindt. Nu is $a_4 = A\,(Q - \lambda S)$ $\quad b_4 = B\,(Q - \mu S)$

$$Ab_4 - Ba_4 = (BC - AD)\,S$$

zoodat $Ab_4 - Ba_4$ positief is. Uit (16) en (17) volgt nu dat b_5 en $A\,(Q - \lambda S)$ hetzelfde teeken hebben en hetzelfde voor a_5 en $B\,(Q - \mu S)$. In verband met (15) volgt:

dT of X heeft hetzelfde teeken als $A\,(Q - \lambda S)$ . . (18)
dP „ Y „ „ „ „ $B\,(Q - \mu S)$ . . (19)

wat met (9) overeenstemt.

Wij zullen thans eenige gevallen beschouwen.

$V > v$ dus $A > 0$ en $\lambda > 0$; $Q - \lambda S < 0$; $Q - \mu S < 0$.

Uit:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{A}{B}\,.\,\frac{Q - \mu S}{Q - \lambda S} = \frac{A}{B}\left[1 + \frac{(\lambda - \mu)S}{Q - \lambda S}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

volgt dat $\frac{dP}{dT}$ kleiner is dan $\frac{B}{A}$. (Uit onze veronderstelling $BC - AD > 0$ volgt nl. $\lambda - \mu > 0$). Als in fig. 1 de lijn $d_1 F d$ de raaklijn aan het punt F der niet geteekende smeltlijn voorstelt, dan zal de P,T-kurve XFY in haar keerpunt F eene raaklijn hebben, als de door F gaande stippellijn in fig. 1. Uit (18) en (19) en evenzoo uit (9) volgt, dat dP en dT negatief zijn, zoodat kurve XFY in fig. 1 van F uit naar lagere

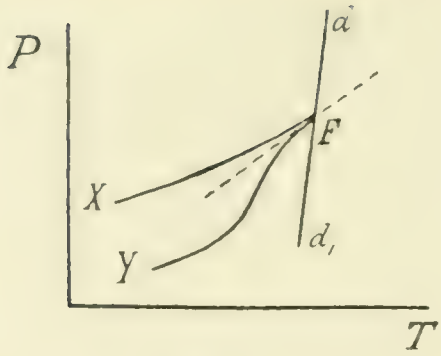


Fig. 1.

temperaturen en drukken moet gaan. Dit laatste kan men ook op andere wijze vinden. Wij nemen daartoe het minimum-smeltpunt der verbinding F, dus de temperatuur T_F van fig. 1; daar $Q - \lambda S < 0$, zoo heeft bij deze temperatuur de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F een vorm als kurve aFb in fig. 1(II), in welke wij ons tevens de raaklijn XFY geteekend denken. Daar deze raaklijn slechts één punt, n.l. het raakpunt F, met de verzadigingskurve gemeen heeft, zoo zal in fig. 1 eene door het punt F gaande verticale lijn de kurve XFY ook slechts in het punt F alleen mogen snijden.

Wij nemen nu eene temperatuur T' iets lager dan T_F; denkt men zich nu in fig. 1(II) ook nog de verzadigingslijn onder eigendampdruk dezer temperatuur T' geteekend, dan ziet men dat deze de lijn XFY in twee punten snijdt. In fig. 1 moet dus eene met de temperatuur T' overeenkomende vertikale lijn de kurve XFY in twee punten snijden.

Neemt men eene temperatuur T'', iets hooger dan T_F, dan vindt men dat de met deze temperatuur overeenstemmende vertikale lijn in fig. 1 de kurve XFY niet snijdt.

Wij nemen nu de kookpuntslijn van de verbinding F van den druk P_F, die van een iets lageren druk P' en die van een iets hoogeren druk P''. Daar $Q - \mu S < 0$, zoo volgt dat die van den druk P_F een vorm heeft zooals kurve aFb der fig. 1(II), waarin men zich thans echter de pijlen in tegenovergestelde richting moet denken. Uit eene beschouwing van deze kookpuntslijnen volgt dat kurve XFY in fig. 1 door eene met den druk P_F overeenkomende horizontale lijn alleen in F, en door eene met den iets lageren druk P' overeenstemmende horizontale lijn in twee punten gesneden wordt.

$V > v$ dus $A > 0$ en $\lambda > 0$; $Q - \lambda S < Q$; $Q - \mu S > 0$.

Uit (8) volgt dat $\frac{dP}{dT}$ negatief, uit (9) en ook uit (18) en (19) dat dT negatief en dP positief is. In fig. 2 stelt d_1Fd weer de raaklijn aan het punt F der niet geteekende smeltlijn voor; de door het punt F gaande gestippelde lijn is de raaklijn in het keerpunt F van kurve XFY.

Dat kurve XFY van F uit naar lagere temperaturen en hoogere drukken gaat, kan men ook op de volgende wijze afleiden. Uit eene

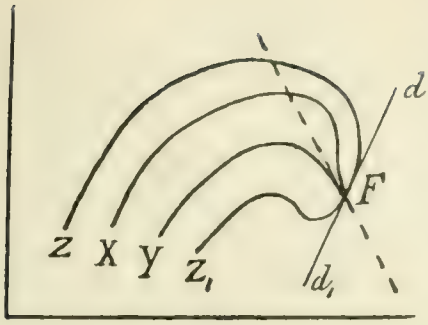


Fig. 2.

beschouwing van de verzadigingslijnen onder eigen dampdruk van de temperatuur T_F, de iets lagere temperatuur T' en de iets hoogere temperatuur T'' volgt dat kurve XFY in fig. 2 door de met de temperatuur T_F overeenstemmende verticale lijn alleen in F en door de met de iets lagere temperatuur T' overeenstemmende verticale lijn in twee punten gesneden wordt.

Daar $Q - \mu S > 0$, zoo heeft de kookpuntslijn der met F verzadigde oplossingen bij den druk P_F een vorm zooals kurve aFb der fig. 2(II), in welke men zich echter de pijlen in tegenovergestelde richting denken moet. Denkt men zich in deze figuur de raaklijn XFY dan ziet men dat deze, behalve het raakpunt F, nog twee snijpunten met kurve aFb gemeen heeft, die beide tot eene lagere temperatuur als T_F behooren. De met den druk P_F overeenkomende horizontale lijn in fig. 2 moet kurve XFY dus behalve in F nog in twee andere punten links van het punt F snijden; het ééne snijpunt moet op den tak XF, het andere op den tak YF liggen.

Neemt men nu de kookpuntslijn van een iets lageren druk P' dan wordt deze door de lijn XFY in fig. 2(II) in twee punten gesneden. De met dezen druk P' overeenkomende horizontale lijn in fig. 2 moet kurve XFY dus in twee punten snijden.

De kookpuntslijn van een iets hoogeren druk P'' wordt door de lijn XFY in vier punten gesneden, waarvan twee op het deel XF en twee op het deel YF dezer lijn liggen; de met dezen druk P'' overeenkomende horizontale lijn in fig. 2 snijdt dan ook elk der takken XF en YF in twee punten.

Neemt men in fig. 2 (II) eene rechte lijn ZFZ_1, die slechts weinig in richting met de raaklijn XFY verschilt, dan snijdt deze de kookpuntslijn van den druk P_F behalve in F nog in drie punten, waarvan twee op FZ_1 en een op FZ. De met den druk P_F overeenkomende horizontale lijn in fig. 2 snijdt kurve ZFZ_1 dus in F en verder den tak ZF in één en den tak Z_1F in twee punten. Op tak Z_1F moet dus een punt met maximum- en een met minimumdampdruk optreden.

$$V > v \text{ dus } A > 0 \text{ en } \lambda > 0; \quad Q - \lambda S > 0; \quad Q - \mu S > 0.$$

Uit (20) volgt $\frac{dP}{dT}$ positief en grooter dan $\frac{B}{A}$; uit (9) en ook uit (18) en (19) volgt dP en dT positief. Kurve XFY moet dus een vorm

hebben, zooals in fig. 3 geteekend, waarin d_1Fd weer de raaklijn in het punt F aan de niet geteekende smeltlijn is en de door F gaande gestippelde lijn de raaklijn in het keerpunt F aan kurve XFY voorstelt.

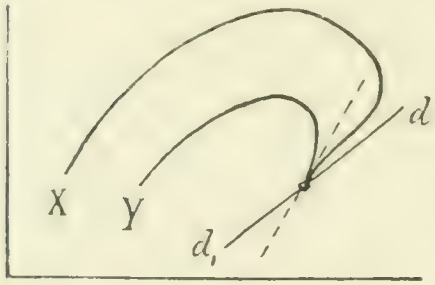


Fig. 3.

Dat kurve XFY in fig. 3 van F uit naar hoogere temperaturen en drukken moet gaan, volgt ook weer uit eene beschouwing van de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van de temperatuur T_F en van de kookpuntslijn der met F verzadigde oplossingen van den druk P_F. Beide kurven hebben nl. in dit geval een vorm als in fig. 2 (II), zoodat de raaklijn XFY behalve dat zij kurve aFb in het punt F raakt deze ook nog in twee punten snijdt. In overeenstemming met fig. 3 vindt men, dat de met de temperatuur T_F overeenkomende vertikale lijn de kurve XYF in twee punten boven F en de met den druk P_F overeenkomende horizontale lijn de kurve XFY in twee punten links van F moet snijden.

Uit eene beschouwing van rechte lijnen, die slechts weinig in richting met de raaklijn XFY verschillen, volgt dat hunne P,T-kurven in fig. 3 op den eenen van F uitgaanden tak een punt met maximumtemperatuur en een met maximumdruk en op den anderen tak, behalve twee dergelijke punten ook nog een met minimumtemperatuur en minimumdruk moet vertoonen.

De afleiding en verdere beschouwing der andere gevallen laat ik aan den lezer over.

Wij kunnen den loop van de in vorige mededeelingen besproken verzadigingslijnen onder eigen dampdruk en van de kookpuntslijnen der met vaste stof verzadigde oplossingen ook nog op andere wijze bepalen.

De stabiliteit vordert nl.: zet men een stelsel bij konstante temperatuur in een ander om met kleiner volume, dan moet de druk toe-, zet men het in een ander om met grooter volume, dan moet de druk afnemen.

Wij kunnen dit ook nog op de volgende wijze inzien. Bij den druk P bestaat het stelsel S, dat zich bij den druk $P + dP$ in het stelsel S' omzette. Wij stellen de ζ van het stelsel S bij de drukken P en $P + dP$ door ζ_P en ζ_{P+dP}, die van het stelsel S' door ζ'_P en ζ'_{P+dP} voor.

Daar bij den druk P het stelsel S het stabiele is zoo moet: $\zeta_P < \zeta'_P$,

Daar bij den druk $P + dP$ het stelsel S' het stabiele is, zoo moet: $\zeta'_{P+dP} < \zeta_{P+dP}$. Stelt men de volumina van S en S' bij den druk P door V en V' voor, dan kan men de laatste voorwaarde ook schrijven:

$$\zeta'_P + V'dP < \zeta_P + VdP.$$

Hieruit volgt nu, in verband met de eerste voorwaarde:

$$V'dP < VdP$$

dus $V' < V$ als dP positief en $V' > V$ als dP negatief is.

Het volume V'' van het stelsel S' is bij den druk $P + dP$ gelijk $V' + \frac{dV'}{dP} dP$, waarin $\frac{dV'}{dP}$ negatief; hieruit volgt nu:

$V'' < V$ als dP positief en $V'' > V$ als dP negatief is.

Vergelijkt men dus twee stelsels S en S', die zich bij konstante temperatuur door eene kleine drukverandering in elkaar omzetten, dan volgt uit het vorige:

bestaat S bij hoogeren druk dan S' dan is het volume van S kleiner, bestaat S bij lageren druk dan S' dan is het volume van S grooter dan dat van S'. En omgekeerd:

heeft S een kleiner volume dan S' dan bestaat S bij een hoogeren, heeft S een grooter volume dan S' dan bestaat S bij een lageren druk dan S'.

Men kan dit ook zoo uitdrukken:

een stelsel S zet zich bij drukverhooging om in een stelsel met kleiner en bij drukverlaging in een stelsel met grooter volume. En omgekeerd:

zet een stelsel S zich in een ander om met kleiner volume, dan moet de druk toe-, zet het zich om in een stelsel met grooter volume dan moet de druk afnemen. Men kan hierbij de volumina der beide stelsels vergelijken òf beide onder eigen druk, òf beide onder den druk van het stelsel S of beide onder den druk van het stelsel S'.

Het is duidelijk dat eene overeenkomstige beschouwing geldt voor twee stelsels S en S', die zich bij konstanten druk door eene kleine temperatuurverandering in elkaar omzetten. Wij kunnen de bovengenoemde regels ook op andere wijze voor het door ons beschouwde geval, nl. voor het evenwicht: vast + vloeistof + gas afleiden. Wij nemen daartoe bij de temperatuur T en den druk P een komplex, bestaande uit n hoev. $F + m$ hoev. $L + q$ hoev. G. Wij laten nu bij konstante T en P tusschen deze phasen eene reactie plaats grijpen, waarbij zich:

$$(n + dn) \text{ hoev. } F + (m + dm) \text{ hoev. } L' + (q + dq) \text{ hoev. } G'$$

vormt en waarin L' en G' slechts oneindig weinig van L en G verschillen.

De volumevermeerdering Δ bij deze reactie is dan bepaald door:

$$vdn + Vdm + V_1 dq + m\frac{\partial V}{\partial x}dx + m\frac{\partial V}{\partial y}dy + q\frac{\partial V_1}{\partial x_1}dx_1 + q\frac{\partial V_1}{\partial y_1}dy_1.$$

Daar de totale hoeveelheid van elk der drie komponenten bij deze reactie onveranderd blijft, zoo heeft men:

$$\alpha dn + xdm + x_1 dq + mdx + qdx_1 = 0$$
$$\beta dn + ydm + y_1 dq + mdy + qdy_1 = 0$$
$$dn + dm + dq = 0.$$

Na eliminatie van dn, dm en dq vindt men:

$$m\{(y_1-\beta)A + (\beta-y)(A+C)\}dx - m\{(x_1-\alpha)A + (\alpha-x)(A+C)\}dy$$
$$-q\{(y-\beta)A_1 + (\beta-y)(A_1+C_1)\}dx_1 + q\{(x-\alpha)A + (\alpha-x_1)(A_1+C_1)\}dy_1$$
$$=\{(x_1-\alpha)(y-\beta) - (x-\alpha)(y_1-\beta)\}\Delta$$

welke wij ter afkorting:

$$mA_y dx - mA_x dy - qA_{y_1}dx_1 + qA_{x_1}dy_1 = E\ \Delta$$

schrijven.

Wij zullen het nieuwe stelsel $F + L' + G'$ zóó kiezen, dat het bij de temperatuur T en den druk $P + dP$ in evenwicht is. Dan zijn, zooals uit onze vroegere verhandelingen volgt; dx, dy, dx_1 en dy_1 bepaald door:

$$[(x-\alpha)r + (y-\beta)s]dx + [(x-\alpha)s + (y-\beta)t]dy = AdP$$
$$[(x_1-\alpha)r + (y_1-\beta)s]dx + [(x_1-\alpha)s + (y_1-\beta)t]dy = (A+C)dP$$

en twee overeenkomstige vergelijkingen, die dx_1 en dy_1 bepalen.

Wij vinden hieruit:

$$E(rt-s^2)dx = -(sA_x + tA_y)dP \qquad E(rt-s^2)dy = (rA_x + sA_y)dP$$
$$E(r_1t_1-s_1^2)dx_1 = (s_1A_{x_1} + t_1A_{y_1})dP \quad E(r_1t_1-s_1^2)dy_1 = -(r_1A_{x_1} + s_1A_{y_1})dP.$$

Na substitutie vinden wij:

$$m\frac{rA^2_x + 2sA_xA_y + tA^2_y}{rt-s^2} + q\frac{r_1A^2_{x_1} + 2s_1A_{x_1}A_{y_1} + t_1A^2_{y_1}}{r_1t_1-s_1^2} = -E^2\frac{\Delta}{dP}$$

zoodat Δ en dP tegengesteld teeken moeten hebben.

In bovenstaande betrekking stelt Δ de volumeverandering voor als beide stelsels bij denzelfden druk P vergeleken worden; stelt men de volumeverandering, als het nieuwe stelsel bij den druk $P + dP$ genomen wordt, door Δ' voor, dan heeft men:

$$\Delta' = \Delta + \frac{dV_t}{dP}.dP$$

waarin V^t het totale volume van het nieuwe stelsel bij den druk

P voorstelt. Hieruit volgt dat Δ' en Δ steeds hetzelfde en Δ' en dP steeds tegengesteld teeken hebben.

Beschouwen wij thans het stelsel $F + L + G$ bij constante temperatuur, dus de verzadigingslijn van F onder eigen dampdruk en haar geconjugeerde damplijn. Deze zijn in de fig. 7 (I), 11 (I), 12 (I) en 13 (I) door de kurven $Mamb$ en $M_1a_1m_1b_1$ voorgesteld.

Wij nemen nu het stelsel $S = F + L + G$ dat bij den druk P en het stelsel $S' = F + L' + G'$ dat bij den druk P' bestendig is. Is nu het volume van S' kleiner dan dat van S dan zal P' grooter, is het volume van S' grooter dan dat van S dan zal P' kleiner zijn dan P. —

Omgekeerd heeft men: is P' grooter dan P dan is het volume van S' kleiner, is P' kleiner dan P dan is het volume van S' grooter dan dat van S.

Dit alles geldt, zooals wij vroeger gezien hebben, als S en S' in elkaar kunnen omgezet worden en als P en P' weinig verschillen.

Wij laten nu uit het stelsel S den damp weg, zoodat wij alleen $F + L$ overhouden. Men kan nu twee hoofdgevallen onderscheiden, naargelang er tusschen de drie phasen van het stelsel $F + L + G$ al of niet eene phasenreactie mogelijk is.

A. Er is geen phasenreactie mogelijk. De drie phasen vormen dus de hoekpunten van een driephasendriehoek, zooals b.v. Faa_1 in fig. 4 (I). Men kan nu nog drie gevallen onderscheiden nl.

1. $F + L$ gaat bij drukverandering in de eene richting over in $F + L' + G'$ en bij drukverandering in de andere richting in $F + L''$. Bij drukverandering in de eene richting ontstaat dus damp, bij drukverandering in de andere richting niet.

2. $F + L$ gaat bij drukverandering in de eene richting in $F + L' + G'$ en bij drukverandering in de andere richtiug in $F + L'' + G''$ over. Er ontstaat dus damp zoowel bij drukverhooging als bij drukverlaging.

3. $F + L$ gaat bij drukverandering in de eene richting in $F + L'$ en bij drukverandering in de andere richting in $F + L''$ over. Er ontstaat dus geen damp, noch bij drukverhooging, noch bij drukverlaging. Het onder 1 genoemde geval is het meest voorkomend, de onder 2 en 3 genoemde treden slechts als uitzondering op.

B. Er is een phasenreactie mogelijk. De drie phasen worden dus door drie op eene rechte lijn liggende punten voorgesteld. Het stelsel $F + L$ kan dan door eene volumeverandering, waarbij echter geen drukverandering plaats grijpt, in het stelsel $F + L + G$ worden omgezet. Zoolang deze drie phasen bij elkaar zijn verandert bij eene volumeverandering noch de druk, noch de samenstelling van vloeistof of damp; er grijpt alleen eene reactie tusschen de drie phasen

plaats. Wij kunnen nu naar gelang van deze reactie drie gevallen onderscheiden.

1. $F \rightleftarrows L + G$.

In de graphische voorstelling ligt het punt F dus tusschen de punten L en G. Bij volumeverandering in de eene richting ontstaat, bij volumeverandering in de andere richting verdwijnt dus vaste stof.

2. $F + L \rightleftarrows G$.

In de graphische voorstelling ligt het punt G dus tusschen de punten F en L. Bij volumeverandering in de eene richting ontstaat, bij volumeverandering in de andere richting verdwijnt dus gas.

3. $F + G \rightleftarrows L$.

In de graphische voorstelling ligt het punt L dus tusschen de punten F en G. Bij volumeverandering in de eene richting ontstaat, bij volumeverandering in de andere richting verdwijnt dus vloeistof.

In het algemeen zal, als bij eene der sub A of B genoemde reacties zich damp vormt, het volume grooter, en als damp verdwijnt, het volume kleiner worden. Toch kan ook het tegenovergestelde plaats vinden; men kan dit op de volgende wijze inzien. Om $F + L$ in $F + L' + G'$ om te zetten, vormen wij eerst uit L een weinig van den damp G'; de vloeistof L gaat hierdoor in eene iets andere vloeistof L'' over. Om nu L'' in L' over te voeren moet er of vast F in L'' oplossen of uit L'' uitkristalliseeren. Als deze oplossing of kristallisatie van F nu met eene groote volumevermindering gepaard gaat, dan kan deze de volumetoename, die bij de dampvorming optrad, overtreffen; het stelsel $F + L$ gaat dan onder volumeafname in $F + L' + G'$ over.

Eene dergelijke omzetting is vooral te verwachten in punten der verzadigingslijn onder eigen dampdruk dicht bij het punt F gelegen. De vloeistof L verschilt dan weinig in samenstelling met de vaste stof F, zoodat om aan de vloeistof eene kleine verandering in samenstelling te geven, groote hoeveelheden vaste stof moeten oplossen of uitkristalliseeren. Verder zal in dit geval, als de vaste stof F onder volumetoename smelt, bij oplossing van F het volume toe- en bij afscheiding van F het volume afnemen. Smelt F onder volumeafname, dan zal bij oplossing van F het volume af en bij afscheiding van F het volume toenemen.

Voor punten van de verzadigingslijn van F onder eigen dampdruk in de nabijheid van het punt F gelegen, kan dus het stelsel $F + L$ onder volumeafname in $F + L' + G'$ overgaan:

1. als zich bij dien overgang vaste stof afscheidt en deze onder volumetoename smelt ($V > v$).

2. als bij dien overgang vaste stof oplost en deze onder volumeafname smelt. ($V < v$),

Men kan bovenstaande beschouwingen nu op verschillende manieren toepassen. Neemt men b.v. de volumeverandering langs de verzadigingslijn onder eigen dampdruk als bekend aan, dan kan men de drukverandering, neemt men deze laatste als bekend aan, dan kan men de volumeverandering bepalen. Wij zullen hier alleen laten zien dat deze beschouwingen met onze vroegere in overeenstemming zijn.

Wij nemen eerst het geval dat alle punten van de verzadigingslijn onder eigen dampdruk betrekkelijk ver van het punt F verwijderd zijn, zoodat het tweephasenkomplex $F + L$ zich onder volumetoename in het driephasenevenwicht $F + L' + G'$ omzet.

Wij stellen het evenwicht $F + L + G$ door den driephasendriehoek Faa_1 van fig. 3 (I) of 4 (I) voor; het tweephasenkomplex $F + L$ wordt dan door een punt der lijn Fa voorgesteld.

Daar het bij den druk P bestaande stelsel $F + L$ volgens onze veronderstelling onder volumetoename in het bij den druk P' bestaande driephasenevenwicht $F + L' + G'$ overgaat, zoo moet de nieuwe druk P' kleiner zijn dan P.

Uit eene beschouwing van fig. 3(I) of 4(I) volgt nu dadelijk dat de nieuwe vloeistof L' zoo moet liggen, dat de nieuwe konjugatielijn FL' aan de andere zijde van Fa ligt dan het punt a_1. Hieruit volgt dus: de konjugatielijn vast—vloeistof draait bij drukverlaging van het damppunt af en bij drukverhooging naar het damppunt toe.

Men ziet dadelijk dat dit met de drukverandering langs de verzadigingslijn onder eigen dampdruk in fig. 7(I) en 11(I) in overeenstemming is.

Laat men nl. de konjugatielijn vast—vloeistof van uit m naar M of langs $m\,a\,M$ of langs $m\,b\,M$ draaien, dan draait ze steeds naar het damppunt toe, terwijl de druk toeneemt. Wij nemen thans het geval dat de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F ten deele dicht bij het punt F ligt. Wij onderscheiden nu twee gevallen, naargelang de stof F onder volumetoe- of volumeafname smelt.

$V > v$. De stof F smelt onder volumetoename. Voor die punten van de verzadigingslijn onder eigen dampdruk, die ver van het punt F verwijderd zijn, zal $F + L$ dan onder volumetoename in $F + L' + G'$ overgaan; voor punten in de nabijheid van F zal $F + L$ onder volumeafname in $F + L' + G'$ kunnen overgaan, mits zooals wij boven zagen, bij deze omzetting veel vaste stof afgescheiden wordt.

Wij hebben boven reeds gezien in welke richting de conjugatielijn vast—vloeistof draait, als $F + L$ zich onder volumetoename in $F + L' + G'$ omzet; men kan nu gemakkelijk afleiden dat deze conjugatielijn in tegenovergestelde richting zal draaien, als die omzetting onder volumeafname plaats vindt. Wij vinden dus het volgende: wij nemen van het driephasenevenwicht $F + L + G$ het tweephasenkomplex $F + L$;

zet $F + L$ zich onder volumetoename in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast—vloeistof bij drukverlaging van het damppunt af en bij drukverhooging naar het damppunt toe.

Zet $F + L$ zich onder volumeafname in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast—vloeistof in tegengestelde richting.

Beschouwen wij thans de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van fig. 12(I), waarvan een gedeelte dicht bij het punt F ligt en welke, zooals wij vroeger gezien hebben, geldt voor het geval dat de stof F bij smelten uitzet ($V > v$). Wij trekken door F twee raaklijnen aan deze kurve Mm; wij zullen deze raakpunten R en R' noemen.

Op tak RMR' beweegt zich nu, zooals uit de figuur te zien is, bij drukverhooging de conjugatielijn vast—vloeistof naar het damppunt toe, op den tak $R\,m\,R'$ echter van het damppunt af. In verband met het vorige volgt hier nu uit dat de omzetting van $F + L$ in $F + L' + G'$ op tak $R\,M\,R'$ met volumetoe- en op tak $R\,m\,R'$ met volumeafname gepaard gaat.

In de raakpunten zelf, waar beide takken in elkaar overgaan, treedt nu het sub A 3 genoemde geval op. Nemen wij nl. het tweephasenkomplex F + vloeistof R. Men ziet nu, dat zoowel bij drukverhooging als bij -verlaging de conjugatielijn F — vloeistof R buiten den nieuwen driephasendriehoek valt, zoodat zich geen damp kan vormen.

Onderzoeken wij thans wat in een dergelijk raakpunt R gebeurt, als de druk slechts oneindig weinig verandert. Bij deze oneindig kleine drukverandering verschuift de vloeistof dan oneindig weinig langs de raaklijn FR en wel naar F toe of van F af. Het eenige wat er gebeurt is dat er in de vloeistof een weinig F oplost of uitkristalliseert, zonder dat er damp gevormd wordt.

Als nu een stof F onder volumetoename smelt en in dit geval dus ook onder volumetoename oplost, dan zal bij drukverhooging kristallisatie en bij drukverlaging oplossing plaats grijpen. Dit is ook met de drukverandering langs de verzadigingslijn onder eigen dampdruk in het punt R der fig. 12 (I) in overeenstemming; bij drukverhooging verwijdert de vloeistof zich van R uit van het punt F;

dit beteekent dat er zich vaste stof afscheidt. Bij drukverlaging beweegt de vloeistof zich van R uit naar het punt F toe; dit beteekent dat er vaste stof oplost.

Dat er in een raakpunt R geen damp aan de reactie deelneemt kan men ook op de volgende wijze aantoonen. Wij nemen weer bij den druk P een stelsel S, dat uit:

$$n \text{ hoev. } F + m \text{ hoev. } L + q \text{ hoev. } G$$

bestaat; bij den druk $P + dP$ vorme zich hieruit het stelsel S', dat uit:

$$(n + dn) \text{ hoev. } F + (m + dm) \text{ hoev. } L' + (q + dq) \text{ hoev. } G'$$

bestaat.

Uit de drie reeds hiervoor gebruikte betrekkingen, die aangeven dat de hoeveelheid van elk der drie komponenten bij deze omzetting hetzelfde blijft, kan men nu afleiden:

$$Edn = -m\{(y_1-y)dx - (x_1-x)dy\} - q\{(y_1-y)dx_1 - (x_1-x)dy_1\}$$

$$Edq = m\{(\beta-y)dx - (\alpha-x)dy\} + q\{(\beta-y)dx_1 - (\alpha-x)dy_1\}$$

$$Edm = m\{(y_1-\beta)dx - (x_1-\alpha)dy\} + q\{(y_1-\beta)dx_1 - (x_1-\alpha)dy_1\}$$

waarin alle letters weer dezelfde beteekenis als vroeger hebben.

Gaat men nu bij den druk P van het stelsel $F + L$ uit, dan moet men $q = 0$ stellen; wij krijgen dan:

$$Edn = -m\{(y_1-y)dx - (x_1-x)dy\}$$

$$Edq = m\{(\beta-y)dx - (\alpha-x)dy\}$$

$$Edm = m\{(y_1-\beta)dx - (x_1-\alpha)dy\}.$$

In het algemeen zijn dus dn, dm en dq niet nul; als men echter door het punt x,y der verzadigingskurve onder eigen dampdruk eene door het punt F gaande raaklijn kan leggen, dan is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\beta-y}{\alpha-x}$$

en dq dus nul, terwijl dn en dm van nul verschillend zijn. Dit beteekent dat er geen damp aan de reactie deelneemt, dus dat het stelsel $F + L$ in een ander stelsel $F + L'$ zonder damp overgaat.

Wij hebben vroeger gezien dat de door het punt F gaande verzadigingslijn onder eigen dampdruk van de stof F eenen vorm kan hebben als de kurve Fab der fig. 2 (II). Bij eene iets lagere temperatuur heeft deze kurve nog ongeveer dezen vorm, maar wordt zij

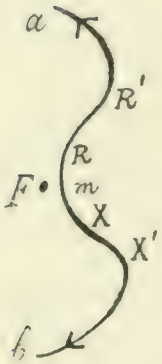


Fig 4.

circumphasig. In fig. 4 is een deel dezer kurve geteekend. Zoolang het punt F dicht genoeg bij deze kurve ligt, kan men door F vier raaklijnen aan deze kurve trekken met de raakpunten R, R', X en X'. Wij denken ons nu in fig. 4 de verzadigingslijn onder eigen dampdruk verder naar links toe gesloten en tevens hare bijbehoorende damplijn geteekend.

Wij laten nu eene conjugatielijn vast-vloeistof van m uit in die richting draaien, dat de druk toeneemt. Gaan wij nu eens van m uit naar a. Op tak mR draait de konjugatielijn F-vloeistof naar het damppunt toe, van R tot R' van het damppunt af en van R' naar a en verder door weer naar het damppunt toe. Hetzelfde geldt voor den tak $mXX'b$, waarop in de punten X en X' de draaiingsrichting der konjugatielijn omkeert. De omzetting van $F + L$ in $F + L' + G'$ grijpt dus op tak mR (en mX) onder volumetoename, op tak RR' (en XX') onder volumeafname en op tak $R'a$ (en $X'b$) weer onder volumetoename plaats. In het raakpunt R treedt nu het sub A 2, in het raakpunt R' het sub A. 3 genoemde geval op. Nemen wij b.v. het tweephasencomplex $F +$ vloeistof R. Men ziet nu dat zoowel bij drukverhooging als bij drukverlaging de konjugatielijn $F —$ vloeistof R binnen den nieuwen driephasendriehoek valt, zoodat $F +$ vloeistof R in $F + L' + G'$ overgaat.

In de punten R en R' gebeurt bij oneindig kleine drukverandering dus niets anders dan dat er vaste stof oplost of uitkristalliseert. Daar F onder volumetoename smelt en in dit geval dus ook onder volumetoename oplost, zoo zal bij drukverhooging kristallisatie en bij drukverlaging oplossing van F optreden. Dit is dan ook met de drukverandering in de punten R en R' langs de verzadigingslijn onder eigen dampdruk in overeenstemming.

Dezelfde beschouwingen als boven kan men ook toepassen op het geval dat de stof F onder volumeafname smelt.

(*Wordt vervolgd.*)

Wiskunde. — De Heer W. Kapteyn biedt eene mededeeling aan: „*Ontwikkeling eener functie naar de functies $\varphi_n(x)$ van* Abel".

1. In de nagelaten papieren van Abel[1]) vindt men de reeksontwikkeling

$$\frac{1}{1-r}\, e^{-\frac{x}{1-r}} = \sum_0^\infty \varphi_n(x) r^n$$

[1]) Oeuvres Complètes II p. 284.

waarin

$$\varphi_n(x) = 1 - C_1^n x + C_2^n \frac{x^2}{2!} - \ldots + (-1)^n \frac{x^n}{n!}$$

zoo C_p^n de p^e binomiaal coefficient van de n^e macht voorstelt.

Deze polynomia zijn in het proefschrift van Dr. A. A. NIJLAND (Utrecht 1896) aan een uitvoerig onderzoek onderworpen. Ook vindt men eene korte uiteenzetting van de eigenschappen dezer functies in eene verhandeling „Sur les séries divergentes" van E. LE ROY (Annales de Toulouse 1899).

In het volgende stel ik mij voor de vraag te bespreken onder welke voorwaarden eene functie eener reëele veranderlijke in eene reeks van den vorm

$$f(x) = a_0 + a_1\varphi_1(x) + a_2\varphi_2(x) + \ldots \quad (1)$$

ontwikkeld kan worden.

2. Met het oog op het volgende zetten wij hier de eigenschappen bijeen waarvan wij gebruik zullen maken, en die wij aan genoemd proefschrift ontleenen.

Vooreerst heeft men

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty e^{-x}\varphi_m(x)\varphi_n(x)dx = 0 \quad (m \neq n) \\ &\int_0^\infty e^{-x}\varphi_n^2(x)dx = 1 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

zooals reeds door ABEL gevonden werd.

Verder voldoet $\varphi_n(x)$ aan de differentiaalvergelijking

$$x\varphi_n''(x) + (1-x)\varphi_n'(x) + n\varphi_n(x) = 0$$

die ook geschreven kan worden

$$\frac{d}{dx}\left[xe^{-x}\varphi_n'(x)\right] + ne^{-x}\varphi_n(x) = 0 \quad (3)$$

Voegen wij hieraan nog toe de volgende eigenschappen, die zich gemakkelijk laten bewijzen

$$\varphi_n(x) = \varphi_n'(x) - \varphi_{n+1}'(x) \quad (4)$$

$$\frac{x}{n}\varphi_n'(x) = \varphi_n(x) - \varphi_{n-1}(x) \quad (5)$$

$$(n+1)\varphi_{n+1}(x) - (2n+1-x)\varphi_n(x) + n\varphi_{n-1}(x) = 0 \quad (6)$$

$$\int_0^\infty e^{-x}x^n\varphi_m(x)dx = \begin{cases} (-1)^m C_m^n n! & (m \leqq n) \\ 0 & (m > n) \end{cases} \quad (7)$$

3. Keeren we nu terug tot de ontwikkeling (1). Wanneer deze ontwikkeling mogelijk is, doen de vergelijkingen (2) terstond zien dat de coefficienten a_n bepaald worden door de vergelijking

$$a_n = \int_0^\infty e^{-\alpha} f(\alpha) \varphi_n(\alpha) d\alpha$$

zoodat, wanneer men het tweede lid van (1) voorstelt door S, men heeft

$$S = \sum_0^\infty \varphi_n(x) \int_0^\infty e^{-\alpha} f(\alpha) \varphi_n(\alpha) d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Ten einde deze som te bepalen, schrijven wij de functie $\varphi_n(x)$ in den vorm van een bepaalde integraal. Alhoewel deze vorm reeds door Le Roy gegeven is, zullen wij hem op andere wijze afleiden, om daarmede het volgende te kunnen vereenvoudigen.

Ontwikkelt men volgens Maclaurin, dan vindt men, door $J_0(t)$ de Besselsche functie van de nulde orde voorstellende, gemakkelijk

$$e^{\alpha} J_0(2\sqrt{\alpha x}) = \sum_0^\infty \frac{x^m}{m!} \varphi_m(\alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hieruit volgt, wanneer men de beide leden dezer vergelijking met $\frac{e^{-\alpha} \alpha^n d\alpha}{n!}$ vermenigvuldigt, en daarna tusschen 0 en ∞ integreert

$$\frac{e^x}{n!} \int_0^\infty e^{-\alpha} \alpha^n J_0(2\sqrt{\alpha x}) d\alpha = \frac{1}{n!} \sum_0^\infty \frac{x^m}{m!} \int_0^\infty e^{-\alpha} \alpha^n \varphi_m(\alpha) d\alpha.$$

Met behulp van (7) herleidt zich het tweede lid dezer vergelijking tot

$$\sum_0^n (-1)^m C_m^n \frac{x^m}{m!} = \varphi_n(x)$$

zoodat men vindt

$$\varphi_n(x) = \frac{e^x}{n!} \int_0^\infty e^{-\alpha} \alpha^n J_0(2\sqrt{\alpha x}) d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Vervangen we nu, onder het integraalteeken in (8) $\varphi_n(\alpha)$ door

$$\frac{e^x}{n!} \int_0^\infty e^{-\beta} \beta^n J_0(2\sqrt{\alpha\beta}) d\alpha$$

dan komt

$$S = \sum_0^\infty \frac{q_n(x)}{n!} \int_0^c f(a)\, da \int_0^c e^{-\beta} \beta^n J_0 (2 \sqrt{a\beta})\, d\beta$$

of, daar volgens (9)

$$\sum_0^\infty \frac{\beta^n q_n(x)}{n!} = e^\beta J_0 (2 \sqrt{\beta x})$$

$$S = \int_0^c f(a)\, da \int_0^c J_0 (2 \sqrt{a\beta})\, J_0 (2 \sqrt{\beta x})\, d\beta.$$

Vervangen we hierin nog β door β^2, dan kunnen we schrijven

$$S = 2 \int_0^c f(a)\, da \int_0^c J_0 (2\beta \sqrt{a})\, J_0 (2\beta \sqrt{x})\, \beta\, d\beta \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

3. Merken we nu op dat HANKEL (Math. Ann. Bd. 8 p. 481) bewezen heeft dat, voor $\xi \geq 0$

$$\int_0^\infty \gamma\, \varphi(\gamma)\, d\gamma \int_0^\infty J_0 (\beta\gamma)\, J_0 (\beta\xi)\, \beta d\beta = \varphi(\xi)$$

wanneer ξ eene positieve waarde heeft en de functie $\varphi(\xi)$ tusschen 0 en ∞ aan de voorwaarden van DIRICHLET voldoet, dan kunnen wij terstond de waarde van S bepalen. Stelt men toch

$$\gamma = 2 \sqrt{a}, \qquad \xi = 2 \sqrt{x}, \qquad \varphi (2 \sqrt{x}) = f(x)$$

dan komt

$$S = 2 \int_0^\infty f(a)\, da \int_0^\infty J_0 (2\beta \sqrt{a})\, J_0 (2\beta \sqrt{x})\, \beta\, d\beta = f(x) \quad . \quad . \quad (12)$$

We zien dus dat de reeksontwikkeling (1) geldig is, wanneer de functie $f(x)$ voor alle positieve waarden van x aan de voorwaarden van DIRICHLET voldoet. Deze ontwikkeling geldt ook voor $x = 0$ en wanneer $f(c + 0)$ eene andere waarde heeft als $f(c - 0)$ dan is de waarde van het tweede lid $\frac{1}{2} [f(c + 0) + f(c + 0)]$.

4. Gaan we nu deze ontwikkeling toepassen op een paar belangrijke voorbeelden om daarna te laten zien welke waarde deze ontwikkeling heeft voor het bekende probleem der momenten.

Zij $f(x) = \frac{1}{1 + x}$ dan is dus

$$\frac{1}{1+x} = a_0 + a_1 \varphi_1(x) + a_2 \varphi_2(x) + \ldots$$

waarin

$$a_n = \int_0^x \frac{e^{-\alpha} \varphi_n(\alpha)\, d\alpha}{1+\alpha}.$$

Tusschen de opvolgende coefficienten a_n bestaat hier eene merkwaardige betrekking. Uit de recurrente betrekking

$$(n+1)\, \varphi_{n+1}(\alpha) = (2n+1-\alpha)\, \varphi_n(\alpha) - n\, \varphi_{n-1}(\alpha) \quad . \quad . \quad (6)$$

volgt toch, zoo men met $\frac{e^{-\alpha}}{1+\alpha}\, d\alpha$ vermenigvuldigt en tusschen 0 en ∞ integreert

$$(n+1)\, a_{n+1} = (2n+1)\, a_n - n a_{n-1} - \int_0^x \frac{\alpha e^{-\alpha}}{1+\alpha} \varphi_n(\alpha)\, d\alpha.$$

Nu is

$$\frac{\alpha}{1+\alpha} = 1 - \frac{1}{1+\alpha}$$

dus

$$\int_0^\infty \frac{\alpha e^{-\alpha}}{1+\alpha} \varphi_n(\alpha)\, d\alpha = \int_0^x e^{-\alpha} \varphi_n(\alpha)\, d\alpha - a_n$$

waarin de laatste integraal, die geschreven kan worden

$$\int_0^x e^{-\alpha} \varphi_0(\alpha)\, \varphi_n(\alpha)\, d\alpha$$

volgens (2) verdwijnt zoo $n > 0$.

Men vindt dus

$$(n+1)\, a_{n+1} = 2(n+1)\, a_n - n\, a_{n-1} \quad (n > 0)$$

zoodat alle coëfficienten in a_0 en a_1 kunnen worden uitgedrukt. Daar verder $\varphi_1(\alpha) = 1 - \alpha$, zoo is

$$a_1 = \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha}(1-\alpha)}{1+\alpha}\, d\alpha = \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha}[2-(1+\alpha)]}{1+\alpha}\, d\alpha = 2a_0 - 1$$

Derhalve kunnen alle coëfficienten uitgedrukt worden in

$$a_0 = \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha}\, d\alpha}{1+\alpha} = e^{1}\, Ei\left(\frac{1}{e}\right) = 0{,}596347 \ldots$$

De coëfficienten der ontwikkeling kunnen nog op eene andere wijze geschreven worden en geven dan aanleiding tot eene merkwaardige betrekking tusschen twee bepaalde integralen.

Wanneer men uitgaat van de ontwikkeling van ABEL,

$$\frac{1}{1-v} e^{-\frac{1}{1-v}} = \sum_0^\infty \varphi_n(x) v^n$$

die geldig is zoolang *mod* $v < 1$, dan wordt deze, als men stelt

$$t = \frac{v}{1-v}$$

$$e^{-xt} = \frac{1}{1+t} + \frac{t}{(1+t)^2} \varphi_1(x) + \frac{t^2}{(1+t)^3} \varphi_2(x) \quad \ldots$$

die geldt zoo

$$mod \frac{t}{1+t} < 1 .$$

Vermenigvuldigt men deze ontwikkeling met $e^{-t}\, dt$ en integreert tusschen 0 en ∞, dan komt

$$\frac{1}{1+x} = a_0 + a_1 \varphi_1(x) + a_2 \varphi_2(x) + \ldots$$

waarin

$$a_n = \int_0^\infty \frac{e^{-t}\, t^n}{(1+t)^{n+1}}\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Vergelijkt men deze uitkomst met de vroeger gevondene dan vindt men de betrekking

$$\int_0^\infty e^{-t} \frac{t^n}{(1+t)^{n+1}}\, dt = \int_0^\infty \frac{e^{-t} \varphi_n(t)}{1+t}\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

die voor $n = 0$ evident is.

Uit den vorm (13) blijkt voorts nog dat

$$\sum_0^\infty a_n = \int_0^\infty e^{-t} \frac{1}{1+t} \sum_0^\infty \left(\frac{1}{1+t}\right)^n dt = \int_0^\infty e^{-t}\, dt = 1 .$$

hetgeen bewijst, dat de ontwikkeling

$$\frac{1}{1+x} = \sum_0^\infty a_n \varphi_n(x)$$

voor $x = 0$ geldig is.

5. Ontwikkelen we nu eene functie die discontinu is.

Zij $f(x) = 1$ van $x = 0$ tot $x = 1$ en $f(x) = 0$ voor $x > 1$. Men vindt dan

$$f(x) = a_0 + a_1 \varphi_1(x) + a_2 \varphi_2(x) + \ldots$$

waarin

$$a_n = \int_0^1 e^{-\alpha} \varphi_n(\alpha)\, d\alpha .$$

Deze coëfficient kan als volgt berekend worden. Uit de differentiaalvergelijking

$$\frac{d}{dx}\left[x e^{-x} \varphi_n'(x)\right] + n e^{-x} \varphi_n(x) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

volgt terstond

$$x e^{-x} \varphi_n'(x) + n \int_0^x e^{-x} \varphi_n(x)\, dx = 0$$

zoodat, als $x = 1$ gesteld wordt, komt

$$a_n = -\frac{1}{ne} \varphi_n'(1) \qquad (n > 0)$$

waarvoor, volgens (5), ook geschreven kan worden

$$a_n = \frac{1}{e}\left[\varphi_{n-1}(1) - \varphi_n(1)\right] \qquad (n > 0)$$

Voorts is

$$a_0 = \int_0^1 e^{-\alpha}\, d\alpha = 1 - \frac{1}{e}.$$

en

$$a_1 = \frac{1}{e}\left[\varphi_0(1) - \varphi_1(1)\right] = \frac{1}{e} .$$

De overige coëfficienten kunnen weer uit deze beide berekend worden. Stelt men toch in de recurrente betrekking

$$(n+1)\varphi_{n+1}(x) - (2n+1-x)\varphi_n(x) + n\varphi_{n+1}(x) = 0 \quad . \quad (6)$$

$x = 1$, dan is

$$(n+1)\varphi_{n+1}(1) - 2n\varphi_n(1) + n\varphi_{n-1}(1) = 0$$

en evenzoo, als men n door $n+1$ vervangt

$$(n+2)\varphi_{n+1}(1) - 2(n+1)\varphi_{n+1}(1) + (n+1)\varphi_n(1) = 0 .$$

Trekt men de beide laatste vergelijkingen van elkaar af, dan volgt de recurrente betrekking

$$(n+2)a_{n+2} - (2n+1)a_{n+1} + na_n = 0 .$$

6. De laatste ontwikkeling moet gelden voor $x = 0$, dus moet

$$\sum_0^{\infty} a_n = 1$$

terwijl voor $x = 1$ moet zijn

$$\sum_0^{\infty} a_n \varphi_n(1) = \tfrac{1}{2}\,.$$

Trachten we dit direct aan te toonen.

Uit de waarden van a_n vindt men

$$\sum_1^n a_p = \frac{1}{e} \sum_1^n [\varphi_{p-1}(1) - \varphi_p(1)] = \frac{1}{e}[1 - \varphi_n(1)]$$

derhalve

$$\sum_1^{\infty} a_p = \frac{1}{e} - \frac{1}{e} \lim_{n=\infty} \varphi_n(1)\,.$$

Nu is voor n zeer groot

$$\varphi_n(x) = 1 - nx + \frac{n^2x^2}{(2!)^2} - \frac{n^3x^3}{(3!)^2} + \ldots = J_0(\sqrt{nx})$$

dus

$$\lim_{n=a} \varphi_n(x) = \lim_{n=\infty} J_0(\sqrt{nx}) = \lim_{n=\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi\sqrt{nx}}} \cos\left(\sqrt{nx} - \frac{\pi}{4}\right) = 0$$

zoodat

$$\sum_1^{\infty} a_p = \frac{1}{e}$$

en

$$a_0 + \sum_1^{\infty} a_p = 1 - \frac{1}{e} + \frac{1}{e} = 1\,.$$

Om de tweede vergelijking te bewijzen gaan we uit van de differentiaalvergelijking

$$\frac{d}{dx}[xe^{-x}\varphi_p'(x)] + pe^{-x}\varphi_p(x) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Hieruit volgt

$$\int_0^1 e^{-x}\varphi_p^2(x)\,dx = -\frac{1}{p}\int_0^1 \varphi_p(x)\,d\,[xe^{-x}\varphi_p'(x)] =$$

$$= -\frac{1}{p}[xe^{-x}\varphi_p(x)\varphi'_p(x)]_0^1 + \frac{1}{p}\int_0^1 xe^{-x}\varphi_p'^2(x)\,dx$$

zoodat

$$\int_0^1 e^{-x}\left[\varphi_p^2(x) - \frac{x}{p}\varphi'^2_p(x)\right]dx = -\frac{1}{pe}\varphi_p(1)\varphi_p'(1) = a_p\varphi_p(1).$$

Nu is volgens (4) en (5)

$$q_p^2(x) = q_p(x)\,[q_p'(x) - q'_{p-1}(x)]$$

$$\frac{x}{p}\,q'^2_p(x) = q_p'(x)\,[q_p(x) - q_{p-1}(x)]$$

dus

$$q_p^2(x) - \frac{x}{p}\,q'^2_p(x) = q_{p-1}(x)\,q_p'(x) - q_p(x)\,q'_{p+1}(x)$$

en

$$\sum_1^n \left[q_p^2(x) - \frac{x}{p}\,q'^2_p(x) \right] = q_0(x)\,q_1'(x) - q_n(x)\,q'_{n+1}(x)$$

zoodat

$$\int_0^1 e^{-x}\,[q_0(x)\,q_1'(x) - q_n(x)\,q'_{n+1}(x)]\,dx = \sum_1^n a_p q_p(1).$$

Hierin is

$$\int_0^1 e^{-x}\,q_0(x)\,q_1'(x)\,dx = \int_0^1 e^{-x}\,dx = -1 + \frac{1}{e}$$

terwijl uit

$$q_n(x) = q_n'(x) - q'_{n+1}(x). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

blijkt dat voor n oneindig

$$0 = q_n'(x) - q'_{n+1}(x).$$

In de limiet, voor n zeer groot, is dus

$$\int_0^1 e^{-x}\,q_n(x)\,q'_{n+1}(x)\,dx = \int_0^1 e^{-x}\,q_n(x)\,q_n'(x)\,dx = \left[\frac{e^{-x}\,q_n^2(x)}{2} \right]_0^1 + \int_0^1 e^{-x}\,q_n^2(x)\,dx$$

zoodat

$$\lim_{n=\infty} \int_0^1 e^{-x}\,q_n(x)\,q'_{n+1}(x)\,dx = -\tfrac{1}{2}.$$

We hebben dus

$$\sum_1^\infty a_p\,q_p(1) = -1 + \frac{1}{e} - \tfrac{1}{2};$$

voegen we hierbij

$$a_0\,q_0(1) = 1 - \frac{1}{e}$$

dan blijkt ten slotte

$$\sum_0^1 a_p\,q_p(1) = \tfrac{1}{2}.$$

7. Zeer belangrijk is ook de controle die men van de geheele ontwikkeling vindt, wanneer men direct

$$a_0 + a_1 \varphi_1(x) + a_2 \varphi_2(x) + \ldots$$

met

$$a_0 = 1 - \frac{1}{e} \quad \text{en} \quad a_n = \tfrac{1}{2}\,[\varphi_{n-1}(1) - \varphi_n(1)]$$

sommeert.

Uit (10) toch volgt

$$\varphi_{n-1}(1) = \frac{ne}{n!}\int_0^\infty e^{-\alpha}\,\alpha^{n-1}\,J_0(2\sqrt{\alpha})\,d\alpha$$

$$\varphi_n(1) = \frac{e}{n!}\int_0^\infty e^{-\alpha}\,\alpha^n\,J_0(2\sqrt{\alpha})\,d\alpha$$

zoodat

$$\varphi_{n-1}(1) - \varphi_n(1) = \frac{e}{n!}\int_0^\infty J_0(2\sqrt{\alpha})\,d(e^{-\alpha}\alpha^n)$$

of, na partieele integratie

$$\varphi_{n-1}(1) - \varphi_n(1) = \frac{e}{n!}\int_0^\infty e^{-\alpha}\,\alpha^n\,J_1(2\sqrt{\alpha})\,\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha}}.$$

Dit geldt echter niet voor $n = 0$, daar $\varphi_{-1}(1)$ niet bepaald is. Vragen we echter wat het tweede lid beteekent voor $n = 0$, dan vinden we

$$e\int_0^\infty e^{-\alpha}\,J_1(2\sqrt{\alpha})\,\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha}} = 2e\int_0^\infty e^{-\alpha^2}\,J_1(2\alpha)\,d\alpha.$$

Volgens Nielsen, Handbuch der Theorie der Cylinderfunctionen p. 185 (7) is nu het tweede lid der vorige vergelijking

$$e\sqrt{\pi}\,J_{\frac{1}{2}}\left(\frac{i}{2}\right)e^{-\frac{1}{2}-\frac{\pi i}{4}} = e - 1 = a_0 e.$$

Passen we nu opnieuw de vergelijking (10) toe, dan blijkt dat

$$[\varphi_{n-1}(1) - \varphi_n(1)]\,\varphi_n(x) = \frac{e^{x+1}}{(n!)^2}\int_0^\infty e^{-\alpha}\,\alpha^n J_1(2\sqrt{\alpha})\,\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha}}\int_0^\infty e^{-\beta}\beta^n J_0(2\sqrt{\alpha\beta x})\,d\beta.$$

Sommeeren we nu van $n = 0$ tot $n = \infty$, en merken op dat

$$\sum_0^\infty \frac{\alpha^n\beta^n}{(n!)^2} = J_0(2i\sqrt{\alpha\beta})$$

dan vinden we

$$e\sum_0^\infty a_n q_n(x) = e^{x+1}\int_0^\infty e^{-\alpha} J_1(2\sqrt{\alpha})\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha}} = \int_0^\infty e^{-\beta} J_0(2i\sqrt{\alpha\beta}) J_0(2\sqrt{\beta x})\, d\beta.$$

Stelt men in de laatste integraal β^2 in plaats van β, dan wordt zij

$$2\int_0^\infty e^{-\beta^2} J_0(2i\beta\sqrt{\alpha}) J_0(2\beta\sqrt{x})\, \beta d\beta = e^{-x+\alpha} J_0(2\sqrt{\alpha x})$$

(zie NIELSEN p. 184), zoodat

$$\sum_0^\infty a_n q_n(x) = \int_0^\infty J_0(2\sqrt{\alpha x}) J_1(2\sqrt{\alpha})\frac{d\alpha}{\sqrt{\alpha}}$$

of, als men α door $\frac{a^2}{4}$ vervangt

$$\sum_0^\infty a_n q_n(x) = \int_0^\infty J_0(a\sqrt{x}) J_1(a)\, da.$$

Nu is de laatste integraal (zie NIELSEN p. 200) verschillend naargelang der waarde van x. Men heeft nl.

$$\int_0^\infty J_0(a\sqrt{x}) J_1(a)\, da = \begin{cases} 1 & 0 < x < 1 \\ \frac{1}{2} & x = 1 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$$

terwijl voor $x = 0$

$$\int_0^\infty J_0(a\sqrt{x}) J_1(a)\, da = \int_0^\infty J_1(a)\, da = 1$$

waarmede de geheele ontwikkeling opnieuw bewezen is.

8. Passen wij ten slotte de gevonden ontwikkeling toe op het probleem der momenten. Dit probleem verlangt de oplossing van de integraalvergelijking

$$a_n = \int_0^\infty f(y)\, y^n\, dy.$$

Men kent hierin voor alle geheele positieve waarden van n, de waarde van a_n en wenscht de functie $f(y)$ te bepalen.

Schrijft men $f(y) = e^{-y}\theta(y)$, dan is de vraag $\theta(y)$ op te lossen uit

$$a_n = \int_0^\infty e^{-y} y^n \theta(y)\, dy.$$

Is nu $\theta(y)$ eene functie die aan de condities van DIRICHLET voldoet, dan is

$$\theta(y) = b_0 + b_1 q_1(y) + b_2 q_2(y) + \ldots$$

zoodat

$$a_n = \sum_0^\infty b_p \int_0^x e^{-y} y^n q_p(y)\, dy.$$

Nu is deze integraal nul voor $p > n$, dus

$$a_n = \sum_0^n b_p \int_0^x e^{-y} y^n q_p(y)\, dy$$

of, volgens (7)

$$a_n = n! \sum_0^n (-1)^p b_p C_p^n .$$

Volgens (10) is dus

$$f(y) = e^{-y} \sum_0^\infty b_p q_p(y) = \sum_0^\infty \frac{b_p}{p!} \int_0^x e^{-x} x^p I_0(2\sqrt{xy})\, dx.$$

Ontwikkelt men

$$g(x) = e^{-x} \sum_0^\infty b_p \frac{x^p}{p!} = e^{-x} X$$

naar MACLAURIN, dan vindt men, invoerende $D = \frac{d}{dx}$

$$g^n(x) = D^n(e^{-x} X) = e^{-x}(D+1)^n X = e^{-x} \sum_0^n (-1)^p C_p^n D^{n-p} X.$$

Maar

$$D^{(s)} X = \sum_0^\infty b_{s+p} \frac{x^p}{p!}$$

dus voor $x = 0$

$$D_0^{(s)} X = b_s$$

zoodat

$$g^{(n)}(0) = \sum_0^n (-1)^p b_{n-p} C_p^n = (-1)^n \sum_0^n (-1)^p b_p C_p^n = (-1)^n \frac{a_n}{n!}$$

en

$$g(x) = \sum_0^\infty (-1)^n \frac{a_n}{n!} x^n$$

zoodat men vindt

$$f(y) = \int_0^x I_0(2\sqrt{xy}) \sum_0^\infty (-1)^n \frac{a^n}{(n!)^2} x^n dx$$

Deze formule die LE ROY op andere wijze gevonden heeft, lost het vraagstuk formeel op. In zijne verhandeling kan men de discussie van deze oplossing voor verschillende vormen van a^n vinden.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt, mede namens den Heer J. DE HAAN, een mededeeling aan „*Over den invloed van vetzuren en zeepen op de phagocytose.*" [1])

In onze vorige mededeeling [2]) vestigden wij de aandacht op de bijzonder nadeelige werking van vetzuren op de phagocytose.

Reeds in een concentratie van 1 op 1000.000 deed zich de schadelijke invloed van propionzuur gevoelen. De wet der deelings-coefficienten, welke door alle andere door ons onderzochte vetoplossende stoffen gevolgd werd, deed een zoo groote giftigheid van het propionzuur niet verwachten.

Hoe kon nu deze afwijkende werking van propionzuur en ook van het door ons onderzochte boterzuur verklaard worden?

Heeft men hier te doen met een schadelijke werking van H-Ionen, of misschien ook nog met een specifiek nadeelige werking van het vetzuur-anion?

Het antwoord op deze vraag zijn wij toenmaals schuldig gebleven.

Om nu uit te maken in hoeverre bij de schadelijke werking van vetzuren, H-ionen een rol spelen, hebben wij vetzuur- en zwavel-

TABEL I.

Vergelijking van zwavelzuur- en proprionzuuroplossingen met gelijk H-ionengehalte. De oplossingen werken $^5/_4$ uur op de leucocyten in; de leucocyten worden 25 minuten met kool in aanraking gebracht.

NaCl-oplossing 0.9%, waarin opgelost is:		Aantal der onderzochte leucocyten	Aantal der leucocyten, die kool opgenomen hebben	Graad der Phagocytose
	niets	349	101	29 %
1	H_2SO_4 $^1/_{100.000}$	208	0	0 »
	Proprionzuur $^{1.5}/_{100.000}$	301	0	0 »
2	H_2SO_4 $^1/_{500.000}$	194	13	6.7 »
	Proprionzuur $^{1.5}/_{500.000}$	180	0	0 »
3	H_2SO_4 $^1/_{2500.000}$	148	33	22.2 »
	Proprionzuur $^{1.5}/_{2500.000}$	215	52	24.2 »

[1]) Uitvoeriger mededeelingen zullen gepubliceerd worden in het Archiv. f. (Anat. u.) Physiologie.

[2]) Over den invloed van in vet oplosbare stoffen op de bewegelijkheid van Phagocyten en andere cellen. Zittingsverslag van 30 September 1911.

zuuroplossingen *van gelijk H-ionen-gehalte* op de leucocyten laten inwerken en toen het phagocytair vermogen bepaald.

De voorgaande tabel zal zonder nadere verklaring duidelijk zijn.

Uit deze proevenreeks volgt, dat de schadelijke werking van waterige zwavelzuur- en propionzuur-oplossingen, bij gelijke concentratie van waterstofionen intreedt.

Hierdoor wordt het in hooge mate waarschijnlijk, dat de schadelijke invloed van zeer verdunde propionzuur-oplossing, op H-ionenwerking berust.

Was deze opvatting juist en dus *niet het propionzuur-anion*, maar het waterstof-ion maatgevend, dan liet zich verwachten, dat het natrium-propionaat in de overeenkomstige verdunning *niet* ongunstig zou werken.

Dit was nu inderdaad niet het geval, zooals blijkt uit de volgende tabel.

TABEL II.

Invloed van Natrium-Propionaat op de phagocytose. Het propionaat werkt ½ uur op de leucocyten in. De leucocyten worden ½ uur met kool in aanraking gebracht bij 37°.

NaCl-oplossing 0.9%, waarin opgelost is:	Aantal der onderzochte leucocyten	Aantal der leucocyten, die kool opgenomen hebben	Graad der Phagocytose
niets	768	373	48.5%
	323	163	50.4 »
Na-propionaat 1 : 100 (d.w.z. 1 gr. propionaat in 100 ccm. NaCl opgelost)	923	535	57.9 »
Na-propionaat 1 : 250	549	332	60.4 »
» 1 : 1000	781	460	58.6 »
» 1 : 5000	412	247	59.9 »
	344	83	24.1 » ?
» 1 : 25000	891	437	49 »
» 1 : 100.000	633	321	50.7 »

Men ziet, dat van een schadelijke werking van propionzuur-anion zelfs in veel grootere concentratie, dan waarin dit anion bij de pro-

pionzuur-proeven gebruikt werd, geen sprake is. Immers het propionaat 1:25000 en 1:100.000 laten het phagocytair vermogen ongedeerd; propion*zuur* in deze concentratie echter, vernietigt alle leucocyten.

Maar wat veel merkwaardiger is dan dit resultaat, is de bevorderende invloed, dien nog hoogere concentraties van propionaat (1:100; 1:250; 1:1000) *op de phagocytose uitoefenen.*

Zoo ziet men, door 1 gr. propionaat in 250 ccm. NaCl 0,9% op te lossen, de phagocytose nog met 100 % stijgen.

Deze stijging, die *ook bij boterzure- en mierenzure natron* waargenomen werd, was des te meer opmerkenswaardig, daar de vloeistof door toevoeging van genoemde zeepen sterk hyperisotonisch werd en, zooals vroeger werd aangetoond, de hyperisotonie bijna altijd zeer nadeelig op de phagocytose werkt.

Een duidelijke bevestiging hiervan geeft de volgende proef, waarin isosmotische propionaatvrije- en propionaathoudende NaCloplossingen met elkander worden vergeleken.

De vergelijking betreft de volgende isosmotische oplossingen:

NaCl 0,9% en NaCl 0,9%
NaCl 1, % „ NaCl 0,9% + Na-Propionaat 0,165%
NaCl 1,1% „ NaCl 0,9% + „ „ 0,33 %
NaCl 1,2% „ NaCl 0,9% + „ „ 0,5 %
NaCl 1,3% „ NaCl 0,9% + „ „ 0,66 %

Deze vloeistoffen werkten een half uur op de versche leucocyten

TABEL III.

Invloed van isosmotische NaCl en NaCl-Propionaat-oplossingen.

Oplossing	Procentgehalte der leucocyten, die kool opgenomen hebben	NaCl-oplossing 0.9% +	Procentgehalte der leucocyten, die kool opgenomen hebben
NaCl 0.9%	$\frac{132}{465} \times 100 = 28.2\%$	niets	$\frac{68}{266} \times 100 = 25.5\%$
» 1 »	$\frac{113}{457} \times 100 = 24.7$ »	Na-Propionaat 0.165%	$\frac{42}{325} \times 100 = 12.9$ »
» 1.1 »	$\frac{62}{400} \times 100 = 15.5$ »	» 0.33 »	$\frac{113}{316} \times 100 = 35.9$ »
» 1.2 »	$\frac{69}{524} \times 100 = 13.1$ »	» 0.5 »	$\frac{193}{643} \times 100 = 30$ »
» 1.3 »	$\frac{6}{272} \times 100 = 2.2$ »	» 0.66 »	$\frac{116}{428} \times 100 = 27.1$ »

in; dan werden de suspensies gedurende ½ uur bij 37° met kool in aanraking gelaten en werden praeparaten vervaardigd.

Dit resultaat is inderdaad interessant; want we zien, dat, wanneer door aanwending eener sterk hyperisotonische NaCl-oplossing (1,1%), de phagocytose bijna tot de helft gereduceerd is (van 28,2% op 15,5%), een daarmede isosmotische keukenzoutoplossing, waarin echter een deel van het NaCl door propionaat is vervangen, de phagocytose nog in aanzienlijke mate bevordert (tot 35,7%).

Een gelijkluidend resultaat verkregen wij ook met leucocyten, die gedurende een nacht in citraatserum hadden vertoefd en daardoor hun phagocytair vermogen gedeeltelijk hadden ingeboet.

Na de met propionaat verkregen resultaten liet zich verwachten, dat ook het butyraat en formiaat dezelfde uitkomsten zouden vertoonen.

Dat was nu inderdaad het geval.

Wij laten thans een tabel volgen, waaruit dit voor butyraat moge blijken.

TABEL IV.

Invloed van Na-butyraat op de phagocytose. De butyraat bevattende keukenzoutoplossingen hebben ½ uur bij kamertemperatuur op de leucocyten ingewerkt, daarna werden zij ½ uur bij 37° met kool in aanraking gebracht.

NaCl-oplossing 0.9% +	Procentgehalte der leucocyten, die kool hebben opgenomen
niets	$\frac{132}{449} \times 100 = 29.3\%$
	$\frac{132}{488} \times 100 = 27$ „
Na butyraat 1 : 100	$\frac{130}{448} \times 100 = 29$ „
„ 1 : 250	$\frac{138}{479} \times 100 = 28.8$ „
„ 1 : 1000	$\frac{321}{841} \times 100 = 38.1$ „
„ 1 : 5000	$\frac{306}{808} \times 100 = 37.8$ „
„ 1 : 25000	$\frac{260}{554} \times 100 = 39.7$ „

Deze tabel leert, dat Na-butyraat in een verdunning van 1:1000 de phagocytose heeft bevorderd (van 28% tot 38%) en dat deze bevordering nog duidelijk zichtbaar is in een verdunning van 1:25.000.

Wat het *formiaat* betreft, ook daar veroorzaakte een verdunning van 1:1000 een krachtige stijging, die bij 1:2000 aanhield en bij 1:10.000 nog duidelijk zichtbaar was.

Proeve eener verklaring der waargenomen verschijnselen.

Hoe heeft men zich nu den gunstigen invloed van propionaat en van andere vetzure zeepen op de phagocytose te verklaren?

Heeft men hier te doen met dezelfde oorzaak, die wij ter verklaring van de werking van lipoidoplossende stoffen, zooals Jodoform, Chloroform, Chloral, enz. hebben aangevoerd?

Ook hier bij de zeepen zou men zich kunnen denken, dat het propionaat, — gemakshalve zullen wij hier verder van propionaat spreken, waar wij eigenlijk ook de beide andere zeepen, waarmede wij experimenteerden te noemen hebben — zich in de lipoide oppervlakte der phagocyten oplost, deze verweekt en op die wijze de amoeboide bewegingen vergemakkelijkt.

Echter bleek uit tal van experimenten, dat het propionaat in olijfolie volkomen onoplosbaar is.

Wij hebben toen naar een andere verklaring gezocht en kwamen op de gedachte, dat *zeepen in aanzienlijke mate de eigenschap bezitten, de oppervlaktespanning van olie te verminderen.*

Men kent de proef van Gad: wanneer men olie in aanraking brengt met een zeepoplossing, dan ontstaat een uiterst fijne emulsie.

Voor zoover ons bekend, zijn dergelijke proeven echter alleen verricht met zeepen van hoogere vetzuren (Sapo medicatus en zure olijfolie).

Daarom hebben wij deze met de door ons onderzochte zeepen van gering koolstofgehalte herhaald.

Inderdaad is toen gebleken, dat ook propionzure-, boterzure- en mierenzure natron emulgeerend op de olijfolie werken. Natriumformiaat werkte krachtiger dan de beide anderen.

Wij kunnen ons nu voorstellen, dat de vetzure zeepen zich tegen de oppervlakte der phagocyten aanleggen, de oppervlaktespanning verminderen en op deze wijze de amoeboide bewegingen vergemakkelijken.

Daarmede zijn nog de volgende waarnemingen in overeenstemming.

Om de gedachte te bepalen stellen wij den lezer voor een blik op tabel III, p. 1218 te slaan.

In deze proevenreeks werden de leucocytensuspensies, nadat ze 3/4 uur bij 37° met kool in aanraking waren geweest, plotseling door leidingswater van 13° afgekoeld. Dan werden door middel van een druppel eener osmiumoplossing de phagocyten gefixeerd.

Bij mikroskopisch onderzoek bleek nu, dat in de NaCl-oplossingen van 1,1%; 1,2% en 1,3% alle leucocyten weder een ronden vorm hadden aangenomen, terwijl in de daarmede isosmotische NaCl-propionaatoplossing bijna alle cellen nog pseudopodiën vertoonden.

Zelfs ook in de NaCl-oplossing 0,9% vond men betrekkelijk weinig leucocyten met pseudopodiën en toch had de phagocytose in deze oplossing een ongeveer gelijken graad bereikt als in de veel propionaat bevattende laatste vloeistof (resp. 12,7% en 15%).

Daaruit volgt, dat het propionaat de eigenschap bezit, de amoeboide beweging der leucocyten in gunstigen zin te beïnvloeden, men zou geneigd zijn te zeggen resistenter te maken.

Wat zagen wij namelijk geschieden?

In de NaCl-oplossing 0,9%. trokken tengevolge van afkoeling de leucocyten hun uitsteeksels terug, maar in de propionaatoplossing, die denzelfden graad van phagocytose vertoonde, bleven zij ondanks de afkoeling bestaan.

Soortgelijke waarnemingen werden ook gedaan in de proeven van tabel II: in NaCl 0,9% geen pseudopodiën; in NaCl, waarin propionaat 1 : 100; 1 : 250 en 1 : 1000 aanwezig was, *veel* pseudopodiën, in propionaat 1 : 5000 minder en in 1 : 25000 en 1 : 1000.000 geen.

Nu zou het onjuist zijn, de bevordering der phagocytose en de resistentie der pseudopodiën met elkander te vereenzelvigen.

Ten eerste toch zijn er een aantal leucocyten, die wel pseudopodiën uitsteken, maar geen phagocytose vertoonen en in de tweede plaats bleek uit een andere proevenreeks met propionaat en $CaCl_2$, waar beide stoffen in gelijke mate de phagocytose bevorderden, dat na afkoeling en fixatie de mikroskopische beelden geheel verschillend waren. In de $CaCl_2$-oplossing namelijk waren door de afkoeling de pseudopodiën bijna geheel verdwenen, in de propionaatoplossing daarentegen niet.

Doch aangezien de pseudopodiënvorming toch *een der voorwaarden* voor de phagocytose is, mag men uit de waarnemingen met propionaat besluiten, dat het propionaat, door de pseudopodiën gunstig te beïnvloeden, tot de bevordering der phagocytose heeft bijgedragen.

Dat de invloed van propionaat op een oppervlaktewerking berust en niet op een directe inwerking op den celinhoud, blijkt nog uit *volumebepalingen*.

Gelijk bekend is, zijn de volumina van 2 gelijke hoeveelheden

bloedlichaampjes, die blootgesteld worden aan den invloed van isosmotische oplossingen, gelijk, *doch alleen onder voorwaarde, dat de stoffen niet in de bloedlichaampjes binnendringen en het verschijnsel dus tot een waterbeweging beperkt blijft.* [1])

Omgekeerd mag men dan ook besluiten, dat wanneer twee isosmotische oplossingen aan bloedlichaampjes hetzelfde volume geven, deze voor de bedoelde stoffen impermeabel zijn. [2])

Zoo hebben wij dan onderzocht, in hoeverre een zekere hoeveelheid bloedlichaampjes in een oplossing van NaCl 1,2% hetzelfde volume bezat als in een daarmede isosmotische oplossing van NaCl 0,9%, waarin 0,5% Na-propionaat opgelost was.

Waren de volumina gelijk, dan was daaruit te besluiten, dat het propionaat niet of nauwelijks in de cellen binnendrong.

De proeven leerden nu, dat niet meer dan sporen propionzuur-ion in de bloedlichaampjes konden binnengedrongen zijn.

Het Na-propionaat gedraagt zich dus tegenover roode bloedlichaampjes zooals b. v. NaBr en andere anorganische Natriumzouten.

Nu zou men daartegen kunnen aanvoeren, dat de permeabiliteit van roode en witte bloedlichaampjes niet dezelfde behoeft te zijn. Daartengenover merken wij echter op, dat bij geen van de vele onderzoekingen, die in deze richting zijn uitgevoerd, ooit een onderscheid is gevonden.

De overeenstemming gaat zelfs zoover, dat dezelfde hyperisotonische zoutoplossing ook dezelfde procentische volumevermindering bij de roode en bij de witte bloedlichaampjes veroorzaakt. [3]) En voor hypisotonische oplossingen geldt precies hetzelfde.

Verder blijkt de anologie nog uit het phagocytair gedrag tegenover anisotonische zoutoplossingen. [4])

We komen dus tot de conclusie, dat we tot dusverre 3 oorzaken voor de bevordering der phagocytose gevonden hebben.

1. *Sporen van calciumzout.* Het is nauwelijks aan eenigen twijfel

[1]) *Volkomen* gelijk, wanneer de isosmotische oplossingen isotonisch zijn; *bijna* gelijk, wanneer de isosmotische oplossingen anisotonisch zijn. *Hedin*, Pflüger's Archiv **60**, 198, p. 300

[2]) Alleen Ureum maakt, zooals uit de onderzoekingen van Gruns en mijzelf is gebleken, een uitzondering.

[3]) Hamburger. Archiv. f. (Anat. u.) Physiol. 1898 S. 317; Osmot. Druck u. Ionenlehre L S. 337.

[4]) Hamburger en Hekma. Biochem. Zeitschr. 7, 1907, 102. Verder Hamburger, Physik. Chem. Unters. über Phagocyten u. s. w. Wiesbaden, J. F. Bergmann. 1912.

onderhevig, dat men hier te doen heeft met een werking van het calcium op het celprotoplasma. Of hier nog een oppervlaktewerking van het calcium bijkomt, is ons tot dusverre onbekend gebleven.

2. *Vetoplossende substanties*, zooals jodoform, chloroform, chloral, terpentijn, enz. In homoiopatische hoeveelheden aangewend (b.v. Chloroform 1:5000000, Propionzuur 1:10000000), beperken zij hun werking tot de lipoide oppervlakte, die zij verweeken en waardoor de amoeboide bewegingen vergemakkelijkt worden.

In eenigszins grootere hoeveelheden aangewend, komt nog een tweede factor tot zijn recht, namelijk de schadelijke werking van de stoffen op het protoplasma. Immers al deze vetoplossende stoffen dringen gemakkelijk in de cellen binnen en werken dan verlammend.

3. *Zeepen*, zooals propionaat, butyraat en formiaat. Deze substanties treden, in tegenstelling met de vetoplossende stoffen, *niet* in de phagocyten binnen. Hun gedrag tegenover phagocyten is dan ook geheel verschillend van dat der vetoplossende stoffen, want zelfs in *groote concentraties* aangewend (1:250), in concentraties, waarin de vetoplossende stoffen de cellen onvoorwaardelijk dooden, *veroorzaken zij een zeer krachtige bevordering der phagocytose.*

In nog grootere doses aangewend, werken zij schadelijk, doch doen dit dan misschien wel uitsluitend, door een te hoog opgevoerde hyperisotonie.

Verder is het merkwaardig — daarin onderscheiden zich de zeepen zoowel van het calcium als van de vetoplossende stoffen — dat binnen tamelijk wijde grenzen de mate van bevordering der phagocytose onafhankelijk is van de hoeveelheid zeep in de oplossing aanwezig. (Vergelijk tabel II en IV).

De boven beschreven onderzoekingen hebben aanleiding gegeven tot verschillende vragen, waarop wij door bijzondere omstandigheden voorloopig niet kunnen ingaan.

Physiologisch Laboratorium. *Groningen*, Januari 1913.

Natuurkunde. — De Heer H. A. Lorentz biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. L. S. Ornstein: „*Over de theorie van de interferentieverschijnselen van Röntgenstralen die een kristalplaat doorloopen.*"

(Mede aangeboden door den Heer H. Haga).

In de Sitz.ber. der K. Bayr. Akad. der Wiss. [1]) heeft M. Laue een theorie en met Friedrich en Knipping te zamen experimenten gepubliceerd over dit hoogst merkwaardige verschijnsel. W. L. Bragg

[1]) Loc. cit. 8 Juni & 6 Juli 1912. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen.

trekt de juistheid van de discussie die LAUE [1]) van genoemde proeven geeft, in twijfel, en ontwikkelt een elementaire theorie, waarin hij aantoont dat men het verschijnsel van LAUE kan beschrijven door alles aldus op te vatten dat de Röntgenstralen gereflecteerd worden aan de verschillende vlakken die door de kristalmolekulen te brengen zijn. Ik wil in het onderstaande de door BRAGG opgestelde theorie nader ontwikkelen, en tevens een voorloopige discussie geven van enkele opnamen die in het Physisch Laboratorium der Universiteit Groningen gedaan zijn en die Prof. HAGA welwillend te mijner beschikking stelde, waarvoor ik hem hier mijn vriendelijken dank betuig. Ik zal mij tot een regulair kristal bepalen, de uitbreiding tot kristallen met andere Bravais'sche netten is zonder bezwaar mogelijk.

1. Laten wij ons voorstellen dat een vlakke bundel Röntgenstralen (straalrichting x-as) op een regulair kristal valt, waarvan een der netribben evenwijdig aan de x-as georiënteerd is. De oorsprong van coördinaten wordt in een molekuul dat binnen het kristal midden in het doorstraalde stuk ligt, gekozen, de y en z-as worden volgens de andere ribben georiënteerd. De lengte der netribben zij a. De coördinaten van een kristalmolekuul zijn dan

$$x = k_1 a \qquad y = k_2 a \qquad z = k_3 a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarbij k_1, k_2 en k_3 positieve of negatieve geheele getallen zijn.

Wij zullen de werking van de stralen onderzoeken in een punt met de coördinaten ξ, η, ζ, op een afstand r van den oorsprong gelegen.

Hoe nu de constitutie van de primaire Röntgenstraling ook moge zijn, wij kunnen de evenwichtsverstoring volgens het theorema van FOURIER steeds in periodieke bewegingen ontbonden denken. Op dezelfde wijze is de beweging en de straling der molekulen te beschrijven. Kennen wij dus het effect dat bij een enkelvoudig periodieke straling van de molekulen uitgaat, dan kunnen wij daaruit voor elk geval het proces van de werking der Röntgenstraling op het kristal beschrijven. Ik zal dus het probleem beschouwen dat een straling van de golflengte λ op het kristal valt. Onder den invloed van deze straling zullen de molekulen bolvormige golven uitzenden, en ik wil den stralingsvektor in de door het molekuul in den oorsprong uitgezonden straling door

$$\frac{A}{r} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

voorstellen; deze formule stelt dan den stralingsvektor in het punt $\xi\ \eta\ \zeta$ voor, waarbij A nog van de richting afhangt. De straling af-

[1]) Proc. Cambridge Phil. Soc. Vol. XVII, Part 1. The diffraction of short electromagnetic w by a crystal.

komstig van een punt met de coordinaten (1) in het punt $\xi\,\eta\,\zeta$ kan nu voorgesteld worden door

$$\frac{A}{\varrho}\cos 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\varrho}{\lambda}-\frac{k_1 a}{\lambda}\right),$$

waarbij ϱ de afstand van $\xi\,\eta\,\zeta$ tot (1) is. Deze afstand is gegeven door

$$\varrho = r - \frac{a}{r}(\xi k_1 + \eta k_2 + \zeta k_3) + \frac{a^2}{2r}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) + \frac{a^2}{2r}\left(\frac{\xi}{r}k_1 + \frac{\eta}{r}k_2 + \frac{\zeta}{r}k_3\right)^2 \ldots$$

Vervangen we in de amplitudo ϱ door r (hetgeen geoorloofd is, daar $k_1 a$ klein ten opzichte van r is, etc.), zoo krijgen we voor den beschouwden lichtvektor

$$\frac{A}{r}\cos 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{r}{\lambda}-\frac{a}{\lambda}\left\{\left(1-\frac{\xi}{r}\right)k_1 - \frac{\eta}{r}k_2 - \frac{\zeta}{r}k_3\right\} - \right.$$
$$\left. - \frac{a^2}{2r\lambda}\left\{(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) + \left(\frac{\xi}{r}k_1 + \frac{\eta}{r}k_2 + \frac{\zeta}{r}k_3\right)^2\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

En om den totalen stralingsvector te vinden heeft men de uitdrukking (3) over al de door de primaire straling getroffen (of beter in trilling gebrachte) molekulen te sommeeren. Dit doende kan men de door LAUE gegeven formule terugvinden en daarmede zijn kegels van maximale intensiteit.

Men kan echter aantoonen dat er, behalve de kegels van LAUE, ook nog andere maxima bestaan. Ik zal aannemen dat r zoo groot is dat van den vierden term kan worden afgezien. Men kan zich van deze beperking bevrijden, doch de daarbij optredende berekeningen zal ik hier niet weergeven.

De maxima die in de theorie van LAUE niet voor den dag komen, kan men te voorschijn brengen indien men eerst let op de samenwerking der punten waarover

$$k_1\left(1-\frac{\xi}{r}\right) - \frac{\eta}{r}k_2 - \frac{\zeta}{r}k_3 = 0$$

is, ik zal verder ξ/r door α, η/r door β, ζ/r door γ vervangen, dan is $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$), dus, in d ze notatie, op de samenwerking der punten waarvoor de getallen k voldoen aan de vergelijking

$$k_1(1-\alpha) - \beta k_2 - \gamma k_3 = 0.$$

Deze vergelijking moet nu talrijke punten bepalen wil zij tot noemenswaardige versterking aanleiding geven; dit is dan het geval als het vlak

$$x(1-\alpha) - y\beta - z\gamma = 0$$

door de kristalpunten gaat. Een vlak door de kristalpunten is nu in het algemeen voor te stellen door

$$\mathfrak{a}x + \mathfrak{b}y + \mathfrak{c}z = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarbij $a\ b\ c$ geheele getallen zijn, die wij steeds tot hun kleinst mogelijke waarden (door deeling door het K G V) gebracht denken. De waarden voor α β en γ, waar dus maximale intensiteit gevonden wordt tengevolge van de samenwerking van de punten van een vlak, zijn te vinden door

$$\frac{1-\alpha}{a} = -\frac{\beta}{b} = -\frac{\gamma}{c}$$

te stellen. Terwijl voorts $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ moet zijn. Men vindt hieruit $\beta = 0$ $\gamma = 0$ $\alpha = 1$ (dit is het recht doorgelaten licht, een punt van samenwerking dat niet waarneembaar is) en

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{b^2 + c^2 - a^2}{a^2 + b^2 + c^2} \\ \beta &= \frac{-2\,a\,b}{a^2 + b^2 + c^2} \\ \gamma &= \frac{-2\,a\,c}{a^2 + b^2 + c^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Het is nu gemakkelijk aan te toonen dat de gevonden richting overeenkomt met de richting waarin de Röntgen-bundel zou teruggekaatst worden, zoo het gekozen met molekulen bezette vlak een spiegel ware. Immers de hoek van de normaal van (4) vormt met de x-as een hoek waarvan de cosinus $\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$ is, het normaalvlak heeft tot vergelijking: $c\,y - b\,z = 0$, de teruggekaatste straal de richtingscosinussen $\alpha'\beta'\gamma'$. Dus geldt:

$$\left.\begin{aligned} (\alpha' + 1)\,a + \beta'\,b + \gamma'\,c &= 0 \\ \beta'\,c - \gamma'\,b &= 0 \\ \alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 &= 1 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

Het stel waarden (5) voldoet aan (6).

Hiermede is dus aangetoond dat werkelijk het maximum in de terugkaatsingsrichting ligt. Men kan dit zonder berekening aanstonds inzien, en ik heb bovenstaande berekening in hoofdzaak gegeven om het verband van Laue's en mijne beschouwing te doen zien.

Zijn toch P het punt van uitgang der stralen en L het punt van waarneming beide op een afstand van de molekulen van een vlak gelegen die oneindig is t. o. v. de afmetingen van het vlak waarvan A en B willekeurige molekulen zijn, dan is de weg $PAL = PBL$, en is er dus in L samenwerking van het door de molekulen uitgezonden licht als de hoek van PA en AL met de normaal van het

vlak gelijk zijn: er is dus in L samenwerking als het punt in de richting van den aan het vlak teruggekaatsten straal ligt. Overigens is de evenwichtsverstoring, als N het aantal deeltjes van het vlak is, N-maal zoo groot als die door één deeltje veroorzaakt, de intensiteit dus N^2 maal zoo groot.

De sterkte van het maximum is van de orde van het aantal punten in een vlak, dat is dus van de orde der twee kegel maxima van LAUE. Gelijk men nu kan bevroeden, zullen in dezelfde richting samenwerken alle vlakken in het kristal die aan het beschouwde evenwijdig zijn. De vergelijking van dergelijke vlakken is

$$\mathfrak{a}x + \mathfrak{b}y + \mathfrak{c}z = \pm sa$$

waarbij s een geheel getal moet zijn, daar $x\,y\,z$ geheele veelvouden van de netribbe a zijn, terwijl de coefficienten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ en $\mathfrak{c}$ geheel zijn.

In $\alpha\,\beta\,\gamma$ luidt de vergelijking

$$x\,(1-\alpha) - y\,\beta - z\gamma = d.$$

Men heeft dus

$$\frac{\mathfrak{a}}{1-\alpha} = -\frac{\mathfrak{b}}{\beta} = -\frac{\mathfrak{c}}{\gamma} = \frac{sa}{d} = \lambda$$

dit levert voor $\alpha\,\beta\,\gamma$ uitteraard dezelfde waarden als in het vorige, terwijl men heeft

$$d = \frac{2\mathfrak{a}}{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}\,sa$$

of

$$\alpha\,(k_1\,(1-\alpha) - k_2\,\beta - k_3\,\gamma) = \frac{2s\,\mathfrak{a}\,a.}{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}$$

Men kan in deze formule gemakkelijk den kleinsten afstand der vlakken en van de beschouwde soort invoeren. Deze bedraagt $\frac{a}{\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}}$. Want zoo $\mathfrak{a}x + \mathfrak{b}y + \mathfrak{c}z = d$ een vlak is, gaat men tot een ander vlak van dezelfde soort over door te nemen

$$\mathfrak{a}x + \mathfrak{b}y + \mathfrak{c}z = d + (\alpha_1\mathfrak{a} + \beta_1\mathfrak{b} + \gamma_1\mathfrak{c})a$$

waar $\alpha_1\,\beta_1\,\gamma_1$ geheele getallen moeten zijn. De afstand der beide beschouwde vlakken nu is

$$\frac{a}{\sqrt{\mathfrak{a}^2 + \mathfrak{b}^2 + \mathfrak{c}^2}}\,(\alpha_1\mathfrak{a} + \beta_1\mathfrak{b} + \gamma_1\mathfrak{c})$$

Dit moet bij gegeven $\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}\,\mathfrak{c}$ een minimum zijn. Dit minimum wordt bereikt als $\alpha_1, \beta_1\,\gamma_1$ zoodanig zijn dat

$$\alpha_1\mathfrak{a} + \beta_1\mathfrak{b} + \gamma_1\mathfrak{c} = 1,$$

bij gegeven $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ en $\mathfrak{c}$ is aan deze vergelijking steeds op ∞^2 wijzen te voldoen. De minimum afstand der vlakken zal ik door l_m voor-

stellen. Het zij terloops opgemerkt dat men in het hier gezegde een gemakkelijk middel heeft om de aantallen molekulen die in een vlak liggen te vergelijken. Al naar de afstand der vlakken van gegeven soort grooter is, is het aantal molekulen dat elk vlak bevat grooter. Is het aantal molekulen per volume eenheid r, dan bevat een vlak met parameters $a\,b\,c$, $\frac{r}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}$ molekulen per vlakeenheid.

Het vlak van de beschouwde soort dat door den parameter s is aangeduid, bevat N_s molekulen. De bijdrage tot den stralingsvector, van dit vlak afkomstig, bedraagt dus

$$\frac{N_s A}{r} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \frac{2s\,x\,lm}{\lambda\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right)$$

Sommeeren we dit naar s over alle voorkomende waarden, dan krijgen we den totalen stralingsvector die van de emissie der molekulen afkomstig is. In het algemeen echter zijn de nu beschouwde bijdragen, van evenwijdige vlakken afkomstig, tot den stralingsvector incoherent, tenzij, hetgeen bij uitzondering het geval kan zijn, λ en $\frac{a\,lm}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}$ onderling meetbaar zijn. Heeft men te doen met meerdere golflengten dan zal dit zeker incoherentie veroorzaken.

De intensiteit der waargenomen maxima is nu gemakkelijk aan te geven als wij ons voor een oogenblik voorstellen dat in alle beschouwde vlakken evenveel punten in trilling komen. Dan is zij, als n het aantal der beschouwde vlakken is,

$$n N^2,$$

waarbij dus $n N^2$ voor

$$\Sigma N_s^2$$

in de plaats is gesteld. Bedenkt men dat $n N$ het totale aantal der getroffen molekulen $\mathfrak{N}$ voorstelt dan ziet men dat de intensiteit der maxima evenredig is met

$$\mathfrak{N} N$$

zoodat de vlekken intenser zijn al naar zij afkomstig zijn van vlakken waarin het aantal molekulen per vlakte-eenheid grooter is [1]). Het bovenstaande kan nog iets uitgebreid worden waardoor men tot een conclusie komen kan die wellicht door experimenten te toetsen is. Kies een x-as in de richting van de normaal der vlakken, dan zal x de waarden $\pm l_m$, $\pm 2l_m$, $\pm kl_m$ etc. doorloopen, waarin de

[1]) Het moge hier opgemerkt worden, dat men hierin een middel heeft om bij stoffen van bekende dichtheid de getallen N voor vlakken te vergelijken die door gelijke straling onder gelijke omstandigheden getroffen worden.

positieve en negatieve term even ver loopen als de oorsprong midden in de plaat gekozen is. Voor elke waarde van x is het stuk te berekenen dat de invallende bundel uit het vlak snijdt, zij dit stuk S_x, het aantal molekulen per vlakteeenheid is $\mathbf{r} l_m$, de bijdrage tot de intensiteit van het vlak S_x, dus

$$\mathbf{r}^2 l_m^2 S_x^2$$

de totale intensiteit dus $\mathbf{r}^2 l_m^2 \Sigma S_x^2$ waarvoor bij benadering

$$\mathbf{r}^2 l_m \int S^2 \, dx$$

geschreven kan worden. Door deze formule in verschillende gevallen uit te werken kan men tot een nadere toetsing der theorie komen waarvoor intusschen nog geen experimenteel materiaal aanwezig is. De intensiteit der thans beschouwde maxima is grooter dan die der twee kegel maxima van LAUE (van een orde $10^7 \times$ zoo groot) echter van een orde $10^7 \times$ kleiner dan die der 3 kegel maxima van LAUE. Intusschen dringt het experiment de verklaring door terugkaatsing in die mate op, dat men wel niet anders dan langs boven gevolgden weg de photogrammen zal kunnen verklaren. Er moge nog op gemerkt worden dat in de boven ontwikkelde beschouwing is aangenomen dat de molekulen slechts één electron bevatten, dit is intusschen een onderstelling waarvan men zich gemakkelijk bevrijden kan door N en r met s, waar s het aantal electronen per molekuul is, te vermenigvuldigen. Wellicht kan, door dit in aanmerking te nemen, een schatting van de verhouding der aantallen electronen per molekuul in verschillende krystallijne stoffen afgeleid worden. Het moge nog opgemerkt worden dat zich ook in de voortplantingsrichting van den primairen straal een interferentie vertoont en wel tusschen de uitgezonden secundaire pulsen en den primairen straal zelf bij deze interferentie treedt een phaseverschil op dat den primairen straal in zoo sterke mate verzwakt als noodig is om de energie der secundaire impulsen, in de terugkaatsingsrichtingen uitgezonden, op te leveren.

Wij kunnen de werking van een enkel vlak nog eens nader beschouwen. Zij het terugkaatsende vlak tot yx-vlak gekozen, zij het xy-vlak het invalsvlak, en de invalshoek α. Laat ons nu de lichtwerking beschouwen in een punt

$$x = r \cos \alpha, \qquad y = r \sin \alpha + \eta, \qquad z = \zeta.$$

De stralingsvektor wordt gegeven door

$$\frac{1}{r} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} + \frac{k_1 a}{\lambda r} \eta + \frac{k_2 a}{\lambda r} \zeta \right).$$

Hetgeen, gesommeerd naar k_1 en k_2, levert

$$\frac{a_1 A}{2} \cos u\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{2}{\lambda}\right) \cos N \frac{a\eta}{2\lambda} \pi \cos N \frac{a\zeta}{2\lambda} \pi \sin(N+1) \frac{a\eta}{2\lambda} \pi \sin(N+1) \frac{a\zeta\pi}{2\lambda} :$$

$$\sin \frac{a\eta\pi}{2\lambda} \sin \frac{a\zeta\pi}{2\lambda}$$

voor $\eta = 0$ $\zeta = 0$ krijgt men het reeds gevonden maximum (nulde buigingsbeeld) met de daar gegeven intensiteit.

Een tweede maximum (1e buigingsbeeld) zou kunnen optreden wanneer $\frac{\eta a}{2\lambda} = 1$, of $\frac{a\zeta}{2\lambda} = 1$, of dus $\eta = \frac{2\lambda}{a}$ of $\xi = \frac{2\lambda}{a}$ is. Nu is r bij de proeven ongeveer 4, a van de orde van 10^{-8}; zou λ nu veel kleiner dan a zijn, dan zou dat tweede maximum wel waarneembaar moeten kunnen worden. Op de platen komen geen punten voor die op dergelijke buigingsbeelden zouden wijzen. Is de golflengte dus zeer klein t.o.z. van 10^{-8}, dan komen dergelijke beelden niet voor, doch wanneer λ van de orde van a of niet veel kleiner is dan kan men dergelijke beelden niet waarnemen, de laatste schattingen leveren voor λ op een grootheid van de orde 10^{-9}. Dit kan wel vereenigbaar geacht worden met het resultaat dat ringvormige nevenbeelden niet optreden.

Bragg heeft den vorm der beelden, ellipsen wier lange as in de richting der lijn, die loodrecht op het invalsvlak passend bij het beschouwde vlak ligt, verklaard door op te merken dat de verschillende lagen door niet volkomen evenwijdige golven getroffen worden. Hij neemt daarbij echter niet in aanmerking dat in elk punt molekulen van al de vlakken samenwerken. De vorm zal veeleer te verklaren zijn door op te merken dat de intensiteit in de genoemde richting minder snel tot nul nadert dan in de richting loodrecht er op, waarbij dan ook nog in aanmerking te nemen is dat de afstand van de stralingsbron en het punt van waarneming niet oneindig groot t.o.z. van de afmetingen van het bestraalde vlak zijn. Tracht men, door rechtlijnige voortplanting te onderstellen, zich rekenschap van den vorm der vlekjes te geven, dan komt men niet tot het goede resultaat. Heeft men bijv. te doen met een terugkaatsend vlak dat schuin t.o.z. van den bundel staat, dan zou de photographische plaat den teruggekaatsten cylinder juist volgens eens ellips snijden waarvan de langste as loodrecht op de reeds beschouwde richting in het vlak staat, terwijl op de photogrammen juist het omgekeerde het geval is.

In den bundel zijn de stralen niet nauwkeurig evenwijdig, welken invloed heeft dit op het buigingsbeeld? Indien de stralen die een kleinen hoek met elkaar maken een zelfden teruggekaatsten straal zullen moeten opleveren, moeten de terugkaatsende vlakken eveneens een

kleinen hoek vormen en omgekeerd. Indien nu $ax + by + cz = 0$, het molekuulrijke vlak is, dan zal een vlak dat zeer weinig in richting ervan verschilt zijn

$$\left(a + \frac{1}{p}\right)x + \left(b + \frac{1}{q}\right)y + \left(c + \frac{1}{z}\right)z = 0 .$$

p, q, z zijn groote geheele getallen.

Of dus

$$qr(pa + 1) + (bq + 1)pz + (cq + 1)pq = 0 .$$

Dit vlak is echter bijzonder arm daar l_m hier wordt $\frac{1}{\sqrt{q^2r^2(pa+1)^2+\ldots}}$ hetgeen zeer klein is. De beeldvorming wordt dus uitsluitend door de molekuulrijke vlakken beheerscht. Natuurlijk geeft elk der bundels in den invallenden straal aan een molekuulrijk vlak een teruggekaatsten bundel, doch waar de invallende bundels weinig uiteen loopen, zullen de teruggekaatste dit ook niet doen. Steeds zal, als er onder de beschouwde vlakken één molekuulrijk is, het beeld tot stand komen door inwerking van een der bundels.

Wanneer men dadelijk zeer dunne pulsen wil beschouwen, komt men tot een probleem dat zekere overeenkomst heeft met datgene dat Prof. Lorentz behandeld heeft.[1]) Intusschen kan men zoo aanstonds de door de molekulen teruggekaatste pulsen die daar behandeld worden tot door de molekuulrijke vlakken gevormde pulsen samenstellen, daar nu elk molekuulrijk vlak slechts één puls levert. Dit werkt het overelkaar vallen van de pulsen tegen. Let men bijv. op pulsen van een bepaalde vlakkenreeks afkomstig, en zij de dimensie in de normaalrichting l, dan heeft men $\frac{l}{l_m}$ pulsen, dikte Δ, deze beslaan tezamen een dikte $l' = \frac{l}{l_m}\Delta$, $\frac{l'}{l} = \frac{\Delta}{l_m}$, hetgeen een kleine grootheid is, zoolang Δ klein ten opzichte van l_m is, wat veelal het geval zal zijn. Vallen de pulsen wel over elkaar, gelijk weer het geval is als men let op de werking der primaire evenwichtsverstoringen die achter elkaar worden uitgezonden door de antikathode dan moet men de door Prof. Lorentz ontwikkelde beschouwingen toepassen. Ook zoo men dus met pulsen werkt is dan de incoherentie van de golfbeweging van de verschillende vlakken afkomstig voorop te stellen. Vermoedelijk is ook in die richting de oplossing te zoeken van de vraag, waarom het effect der warmtebeweging die tengevolge heeft dat de molekulen om de nethoekpunten trillen, zoo gering is.

---

[1]) Deze Versl. Dl. XXI 1912/13 p. 911. Over den aard der Röntgenstralen.

Ik wil nog met een enkel woord de photogrammen die tot mijn beschikking stonden bespreken.

De opstelling waarmede ze genomen werden kwam in veel opzichten met die van LAUE overeen, alleen was zij iets minder ingewikkeld. Om den expositieduur te verkorten werd van een versterkingsscherm gebruik gemaakt. De punten die op de platen voorkomen kan men zeer overzichtelijk in ellipsen, hyperbolen, rechte lijnen en soms parabolen rangschikken; gelijk BRAGG reeds uiteen zet zijn de punten van een dergelijke kegelsnede afkomstig van de terugkaatsing aan molekuulrijke vlakken, die een molekuulrijke lijn gemeen hebben. De kegelsnede is dan de doorsnede van de photographische plaat met den kegel die ontstaat als men den invallenden straal om de genoemde molekuulrijke lijn laat wentelen.

De photogrammen die tot mijn beschikking stonden waren:

1. Klipzout. De invalsrichting lag langs een 4-tallige as. De gevonden figuur komt overeen met die voor zinkblende. De afstand van de photografische plaat tot het kristal was 4 cM., bij LAUE 3.56, door LAUE's figuur in de overeenkomstige verhouding te vergrooten verkreeg ik een die aan die van Prof. HAGA *volkomen* congruent is. Slechts enkele ellipsen ontbraken of waren zwakker vertegenwoordigd hetgeen er aan toe te schrijven is dat het net bij NaCl gecentreerd kubisch is, terwijl het $Zn\,S$ kuben met gecentreerde zijvlakken vertoont. Dit stemt met de kristallographisch afgeleide splijtbaarheid, die in de richting van het molekuulrijkste vlak ligt, volkomen overeen.

2. $Ca\,F_2$ doorstraald langs een 3-tallige as leverde een met $Zn\,S$ identieke figuur.

3. Topaas, doorstraald in de richting der bisectrix van de scherpe hoek van de optische assen, leverde een figuur die te verklaren is door te onderstellen dat het net der molekulen gevormd wordt door ruiten in het vlak loodrecht op de bisectrix en verder punten loodrecht boven de zoo verkregen netpunten.

Uit het photogram berekende ik den hoek der zijden van de ruit, deze bedraagt 66°10'. Een toetsing van den hoek der ruit met de hoeken der prismavlakken, door kristallografische gegevens bekend, levert een tamelijk goede overeenstemming. Ik hoop in de gelegenheid te zijn voor meerdere typen netten van BRAVAIS de verhouding der ribben etc. te berekenen en de verkregen uitkomsten met de kristallografische gegevens te vergelijken. Het laat zich aanzien dat daarbij tusschen de verschillende structuurtheoriën een uitspraak te doen zal zijn, en dat men tot een rationeele beschrijving der kristallen zal komen.

4. Met mica werd de proef, Röntgenstralen op het splijtvlak te

doen terugkaatsen, welke BRAGG in Nature van 23 Dec. heeft gepubliceerd, herhaald. Doordat hier langer geëxponeerd werd, kwam behalve het reeds door BRAGG gevonden teruggekaatste beeld op de vlakken evenwijdig aan het splijtvlak, ook nog een aantal andere punten te voorschijn die voor het overgroote deel op een vrijwel in een cirkel overgegane ellips lagen. Als invalsvlak was de hoofdsnede gekozen, de photographische plaat stond loodrecht op het invalsvlak. De cirkel lag asymmetrisch, hoewel het invalsvlak in een hoofdsnede lag.

Onderstelt men dat het monokline net voor glimmer bestaat uit een rechthoek (in het splijtvlak) en een t. o. z. van deze rechthoek hellende ribbe, gelegen in een vlak loodrecht op het splijtvlak, dan moet men, om de figuren te verklaren, voor de verhouding der rechthoekzijden en de schuine zijde 8 : 13 : 100 nemen en tevens onderstellen dat de hoek van het splijtvlak en de hellende ribbe 85° bedraagt. Men kan de ontstaande figuur beter verklaren door uit te gaan van het tweede net van het monokline stelsel. De basis is dan een *pg* met zeer groote bijna gelijke zijden, en een hoek van circa 85° tusschen de korte diagonaal en een der zijden, de derde ribbe staat loodrecht op het beschouwde *pg*, de rechthoek door de korte diagonaal van het grondvlak is gecentreerd. Het splijtvlak is dan aan dezen rechthoek. Deze bouw doet een naderen tot het hexagonale type voor glimmer zien.

Dezelfde resultaten gaf de figuur die verkregen werd door glimmer in een richting loodrecht op het splijtvlak te doorstralen. Het zoo verkregen photogram was veel zwakker, hoewel de expositieduur ongeveer even lang was en de hardheid der stralen gelijk. Dit kan verklaard worden door op te merken dat bij de terugkaatsing het molekuulrijke splijtvlak, een beeld geeft, welk beeld bij de doorgelaten straling niet optreedt. Doch de andere beelden zijn ten opzichte van overeenkomstige vlakken te nemen, daarvoor moet de verklaring dus anders luiden. In beide gevallen valt een cylindrische bundel van ongeveer 1 mM. doorsnede in. Dientengevolge is het deel van het molekuulrijkste vlak, dat door straling getroffen wordt, bij de terugkaatsing die onder een hoek α dicht bij 90° geschiedt veel grooter, nml. in de verhouding $\frac{1}{\cos \alpha}$, het aantal werkende lagen blijft gelijk. In het ongunstigste geval dat de stralingsvector in het invalsvlak ligt, is, als $\alpha = 90 - \beta$, waarbij β een kleine hoek is, de werkzame lichtvector $-S \sin 2\beta$, de intensiteit van het teruggekaatste beeld wordt dus evenredig met $\frac{I^2 \sin^2 2\beta (o\omega)^2}{\sin^2 \beta}$, ($o$ is de diameter van den

bundel, ω het aantal deeltjes per vlakteëenheid). Voor het geval dat de stralingsvector in het invalsvlak ligt, is $\sin 2\beta$ in den teller te vervangen door de eenheid, dan is de intensiteit groot. Daar de invallende bundel niet gepolariseerd is, heeft men dus bij de terugkaatsing een sterker effect te verwachten dan in het doorgelaten licht.

5. De terugkaatsing op klipzout (geslepen loodrecht op een 4-tallige as) gaf ook weder een zeer duidelijk waarneembare reeks punten op kegelsneden door het centrale beeld gelegen. De punten lagen zeer dicht bijeen; vermoedelijk zijn zij, daar hier met een tamelijk dik kristalplaatje werd teruggekaatst, voor een deel toe te schrijven aan verschillende niet volkomen evenwijdig georiënteerde lagen in het kristal.

Groningen, 19 Februari 1913.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer P. EHRENFEST: „*Over Einstein's theorie van het stationaire gravitatieveld.*"

(Mede aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES).

§ 1. Een „laboratorium" L moge met de daarin aanwezige waarnemers de eene of andere versnelde beweging hebben met betrekking tot een coördinatenstelsel x, y, z, dat niet versneld is; het bewege zich bv. evenwijdig aan de z-as met eene of andere positieve versnelling. De waarnemers zullen dan constateeren, dat alle trage massa's, die met betrekking tot het laboratorium in rust zijn, een druk uitoefenen op de lichamen, die met hunne onderzijde in aanraking zijn. Voor die waarnemers zijn er twee wijzen om dien druk te verklaren: *a*. „Ons laboratorium heeft eene versnelling naar boven; bijgevolg drukken alle trage massa's op de lichamen onder hen." *b*. „Ons laboratorium is in rust. Er heerscht een krachtveld in, dat de massa's naar beneden trekt."

Waarnemingen over den loop van lichtstralen schijnen het mogelijk te maken experimenteel tusschen de onderstellingen *a* en *b* te beslissen: met betrekking tot het coördinatenstelsel x, y, z plant het licht zich rechtlijnig voort. Met betrekking tot een versneld laboratorium dus *kromlijnig*. Door deze kromlijnige voortplanting der lichtstralen zouden dus de waarnemers kunnen vaststellen, dat hun laboratorium zich versneld beweegt.

De mogelijkheid van eene dergelijke proefondervindelijke beslissing verdwijnt onmiddellijk, indien men toelaat, dat ook in een stilstaand

laboratorium, maar waarin een krachtveld is, de lichtstralen overeenkomstige kromming hebben.

De „*hypothese der gelijkwaardigheid*", die EINSTEIN aan zijne proeve eener theorie der gravitatie ten grondslag legt [1]), vereischt nu inderdaad eene zoodanige kromming der lichtstralen in een aantrekkingsveld.

De hypothese der gelijkwaardigheid eischt namelijk, dat een laboratorium L', *dat rust in een aantrekkingsveld* ten aanzien van *alle* physische verschijnselen gelijkwaardig is met een laboratorium L *zonder gravitatie, maar versneld.*

Verlangd wordt dus, dat de waarnemers, die zich in L bevinden, door proeven op geenerlei wijze kunnen vaststellen, of hun laboratorium zich versneld beweegt, dan wel (in een overeekomstig aantrekkingsveld) in rust is. Het gaat hier dus in de eerste plaats om eene poging, om de relativiteitstheorie van het geval der *eenparige* beweging van een laboratorium op dat van eene *niet-eenparige* beweging uit te breiden.

De physische beteekenis van EINSTEIN's hypothese der gelijkwaardigheid zou echter hoofdzakelijk daarin gelegen zijn, dat zij zekeren functioneelen samenhang vereischt tusschen het aantrekkingsveld en andere physische grootheden (bv. de snelheid van het licht).

Bij de nadere uitwerking der gelijkwaardigheidshypothese stoot EINSTEIN op zekere moeilijkheden. Deze brachten hem er toe het vermoeden uit te spreken [2]), dat de gelijkwaardigheidshypothese wellicht alleen voor oneindig kleine ruimte-tijdsgebieden houdbaar zal zijn, en niet voor eindige.

EINSTEIN beperkte zich hier tot een bloot vermoeden, daar genoemde moeilijkheden zich eerst voordeden bij de beschouwing der dynamische verschijnselen in het laboratorium L', en het daar om afleidingen uit een zóó groot aantal van onderstellingen gaat, dat het moeilijk wordt om in te zien, *waar* de oorsprong der moeilijkheden ligt: in de gelijkwaardigheidshypothese, dan wel in eene der andere, meer bijzondere, onderstellingen (zooals bv. aangaande de dynamische werkingen van stijve kinematische verbindingen).

De volgende beschouwingen pogen die vraag op te helderen. Zij toonen aan, dat overeenkomstige moeilijkheden ook reeds optreden bij die verschijnselen, die in EINSTEIN's theorie het meest elementair zijn: bij de voortplanting der lichtstralen in een statisch aantrekkingsveld.

Het hoofdresultaat luidt: *Alle statische aantrekkingsvelden, met uitzondering van eene zeer bijzondere klasse, zijn in tegenspraak met*

---

[1]) Ann. d. Phys. Bd. **35** (1911) pg. 898; Bd. **38** (1912) pg. 355 en 443.

[2]) Ann. d. Phys. Bd. **38** (1912) pg. 452—456.

de gelijkwaardigheidshypothese van EINSTEIN. *Reeds het statische aantrekkingsveld, dat verscheidene ten opzichte van elkander onbewegelijke aantrekkingscentra voortbrengen, is niet vereenigbaar met de gelijkwaardigheidshypothese.*

§ 2. Laat dus een laboratorium L' gegeven zijn, waarin een statisch aantrekkingsveld zich bevindt. Met EINSTEIN laten wij toe, dat de lichtstralen er zich op de eene of andere wijze gekromd in voortplanten, maar zóó, dat daarbij aan de volgende eischen voldaan is:

Wanneer *éénmaal* een lichtstraal door de punten $A, B, \ldots, F, G$ van het laboratorium L' heeft kunnen gaan [1]), dan moet

[**A**] deze weg $A, B, \ldots, F, G$ voor het licht *altijd* mogelijk zijn („*Standvastigheid der lichtwegen*"),

[**B**] ook steeds de *omgekeerde* weg $G, F, \ldots, B, A$ mogelijk zijn („*omkeerbaarheid der lichtwegen*").

De gelijkwaardigheidshypothese stelt nu tegenover dit in het aantrekkingsveld rustend laboratorium L' een laboratorium L, dat vrij van gravitatie is, maar in de plaats daarvan eene overeenkomstige versnelling heeft. *Hoe moeten de punten van dit laboratorium, waarin geen gravitatie is, zich bewegen, opdat de er in aanwezige waarnemers, in den zin der gelijkwaardigheidshypothese, ook standvastigheid en omkeerbaarheid der lichtwegen constateeren?*

§ 3. Ter wille van de eenvoudigheid beperken wij ons tot een tweedimensionaal laboratorium L. Als fundamenteel coördinatenstelsel, ten opzichte waarvan L zich versneld beweegt, diene het coördinatenstelsel x, y, dat geen versnelling heeft, en de daarin gemeten tijd t. Ten opzichte van dit stelsel, dat zonder gravitatie is, bewegen zich de lichtstralen in rechte lijnen en met constante snelheid 1. In de overeenkomstige MINKOWSKI'sche x, y, t-„wereldruimte" wordt elk zich op die wijze voortplantend lichtsein door eene rechte lijn voorgesteld, die met de t-as een hoek van 45° maakt. Zulk eene lijn in de x, y, t-ruimte heete „*lichtlijn*". De beweging der verschillende punten $A, B, \ldots F, G$ van het bewegende laboratorium L wordt door evenzoo vele (kromme) wereldlijnen $a, b, \ldots f, g$ afgebeeld.

Wanneer de waarnemers in het laboratorium L constateeren, dat het hun gelukt is een lichtsein S_1 door de punten $A, B, \ldots F, G$ van hun laboratorium te laten gaan, dan wil dit zeggen dat de overeenkomstige lichtlijn s_1 de wereldlijnen $a, b, \ldots f, g$ van die punten van het laboratorium snijdt.

[1]) Men denke zich deze punten b. v. als openingen in de wanden van het laboratorium.

Overeenkomstig eisch [**A**] van § 2 moeten de waarnemers in het laboratorium L in dat geval nog zoo dikwijls, als ze willen, op andere tijdstippen lichtseinen $S_2, S_3, \ldots$ door de punten $A, B, \ldots F, G$ van het laboratorium kunnen zenden. Meetkundige voorstelling in de x, y, t-ruimte: De wereldlijnen $a, b, \ldots f, g$ worden door alle ∞ lichtlijnen $s_1, s_2, \ldots$ gesneden; ze liggen alle op het door de ∞^1 lichtlijnen gevormde regelvlak.

In overeenstemming met eisch [B] van § 2 moeten de waarnemers van het laboratorium L dan bovendien zoo dikwijls als ze willen door die punten van het laboratorium lichtseinen $S'_1, S'_2, \ldots$ in *tegengestelde* richting $G, F, \ldots, B, A$ kunnen zenden. Hiermede komen in de x,y,t-ruimte nogmaals ∞^1 lichtlijnen $s'_1, s'_2, \ldots$ overeen, die alle de wereldlijnen $a, b, \ldots f, g$ snijden. De wereldlijnen $a, b, \ldots g, h$ liggen dus alle op een oppervlak, dat door twee stelsels, elk van ∞^1 lichtlijnen, wordt bedekt. Bedenkt men dan nog, dat de lichtlijnen alle een hoek van 45° met de t-as maken, dan ziet men gemakkelijk in, dat een zoodanig oppervlak noodzakelijk een gelijkzijdige omwentelingshyperboloïde moet zijn, met de omwentelingsas aan de t-as; d. w. z. de vergelijking van dat oppervlak is van den vorm

$$A(x^2+y^2-t^2)+Bx+Cy+Dt+E=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In het bijzonder kan ook het geval zich voordoen, dat $A=0$ is, d. w. z. dat de hyperboloïde ontaardt in een plat vlak.

Dergelijke hyperboloïden zullen we kortheidshalve „*lichthyperboloïden*" noemen. De wereldlijnen $a, b, \ldots, f, g$ der punten $A, B, \ldots, F, G$ van het laboratorium L liggen dus op eene gemeenschappelijke „lichthyperboloïde" H_{ab}.

Nu hadden de waarnemers even goed een lichtsein, in plaats van A naar B, van A naar een ander punt B' van het laboratorium kunnen zenden. Op volkomen dezelfde wijze ziet men dan in, dat ook de beide wereldlijnen a en b' op eene gemeenschappelijke lichthyperboloïde $H_{ab'}$ moeten liggen. Daarvan zij de vergelijking

$$A'(x^2+y^2-t^2)+B'x+C'y+D't+E'=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

De wereldlijn a ligt dus tegelijkertijd op de twee verschillende lichthyperboloïden H_{ab} en $H_{ab'}$; zij is beider doorsnede, en deze is noodzakelijk eene vlakke doorsnede. (Vermenigvuldig vergelijking (1) met A' en vergelijking (2) met A, en trek af). Bedenkt men nu, dat het punt A van het laboratorium nooit eene grootere snelheid dan die van het licht mag hebben, dan komen van alle vlakke doorsneden van eene lichthyperboloïde slechts twee typen in aanmerking: hyperbolen, waarvan beide takken van $t=-\infty$ naar $t=+\infty$

loopen, en, als grensgeval, de lichtlijnen van de hyperboloïde. (M. a. w. de doorsneden met vlakken, die 1° den keelcirkel der hyperboloïde snijden en 2° met de t-as een hoek van $\leq 45°$ maken). Daar ook nog het geval kan voorkomen, dat de lichthyperboloïden, die door de wereldlijn a gaan, ontaarden in platte vlakken, kan de wereldlijn a ook nog een rechte lijn zijn, die met de t-as een hoek maakt, die kleiner dan 45° is.

Nu was echter A een willekeurig punt van het laboratorium L. Wij hebben dus het volgende bewezen:

Opdat de waarnemers in een bewegend laboratorium L, dat zonder gravitatie is, standvastigheid en omkeerbaarheid der lichtwegen zullen waarnemen, is noodig, dat de „wereldlijnen" van de punten van het laboratorium eene schaar van ∞^3 takken van hyperbolen zijn, of wel rechte lijnen in de x,y,t-ruimte zijn.

Zonder eene nieuwe onderstelling, alleen tengevolge van de omstandigheid, dat door elk paar van deze wereldlijnen, — bv. p en q — altijd eene lichthyperboloïde H_{pq} te brengen is[1]), kan men verder nog bewijzen: de ∞^2 wereldlijnen-hyperbolen liggen in ∞^1 vlakken, die waaiervormig door een rechte Γ van de x,y,t-ruimte gaan; en wel snijden zij Γ in twee (reëele of toegevoegd complexe) punten Ω_I en Ω_{II}, (die ook kunnen samenvallen). Afhankelijk van de ligging der punten Ω_I en Ω_{II} ontstaan zoo ∞^6 velden van wereldlijnen, en wel van een zeer bijzonderen aard[2]).

§ 4. De veelvuldigheid der statische aantrekkingsvelden, die n centra, welke met betrekking tot elkaar onbewegelijk zijn, veroorzaken, is voor $n \geq 3$ reeds grooter dan ∞^6. *Maar aan de „gelijkwaardigheidshypothese" is in geen ander geval te voldoen, dan in dat der zeer bijzondere aantrekkingsvelden, die overeenkomen met de ∞^6 versnellingsvelden der vorige §.*

Opmerking.

Wij hebben tot dusverre slechts de standvastigheid van den *vorm* der lichtstralen gebruikt. Bovendien moet in elk punt van het laboratorium L' ook de *snelheid* van het licht onafhankelijk van den tijd zijn. Ten einde deze voorwaarde in te voeren, zou men de tijd-

[1]) Gevormd door de lichtlijnen der seinen, die van P naar Q en van Q naar P gezonden kunnen worden.

[2]) Een bewijs voor deze stellingen en eene classificatie van bovenstaande ∞^6 velden van wereldlijnen vindt men in eene mededeeling van den Heer H. van Os, die binnenkort verschijnen zal.

meting in L' in de beschouwingen dienen op te nemen; deze worden hierdoor ingewikkelder.

Wellicht zou men dan de klasse van de velden, waarvoor de gelijkwaardigheidshypothese toelaatbaar is, nog verder kunnen inkrimpen.

Het hyperbolenveld, dat in de x,y,t-ruimte BORN's „hyperbolenbeweging" van een tweedimensionaal laboratorium voorstelt, is als bijzonder geval in de ∞^6 hyperbolenvelden van § 4 begrepen. Bovendien voldoet het (bij geschikte tijdmeting in L') aan de voorwaarde, dat de *snelheid* van het licht onafhankelijk is van den tijd.

Plantkunde. — De Heer MOLL biedt eene mededeeling aan van den Heer C. VAN WISSELINGH: „*Over intravitale neerslagen*".

(Mede aangeboden door den Heer WENT).

De afscheidingen door basische stoffen in levende plantencellen teweeggebracht hebben al lang de aandacht der onderzoekers getrokken en de literatuur over dit onderwerp is reeds zeer omvangrijk. De eerste, die deze neerslagen onderzocht was CHARLES DARWIN. Het eerst maakt hij [1]) melding van het verschijnsel in zijn werk over insektenetende planten. Hij noemt het aggregatie. Zooals DE VRIES [2]) heeft opgemerkt, duidt DARWIN met dien naam twee verschillende verschijnselen aan: ten eerste de door hem ontdekte bewegingen in het plasma van de cellen der klieren van Drosera rotundifolia en van andere insektenetende planten, welke bewegingen zich voordoen, wanneer prikkels een verhoogde secreetafscheiding veroorzaken en in de tweede plaats de neerslagen, die in het plasma ontstaan, wanneer als prikkel koolzure ammoniak gebruikt wordt.

Neerslagen met koolzure ammoniak en met ammonia ontstaan ook in zeer veel andere gevallen in de levende plantencellen, zooals CH. DARWIN [3]) heeft aangetoond. Hij vermeldt, dat de neerslagen niet meer ontstaan, wanneer de praeparaten gedurende 2 à 3 minuten tot kooktemperatuur in water verwarmd zijn en hierom is hij geneigd de reactie als een vitale te beschouwen. Over de chemische natuur en de physiologische beteekenis van de stof, waaruit de neerslagen bestaan, laat DARWIN zich zeer voorzichtig uit. Hij veronderstelt, dat

[1]) CHARLES DARWIN, Insectivorous plants. 1875, p. 38. Chapter III.

[2]) HUGO DE VRIES, Ueber die Aggregation im Protoplasma von Drosera rotundifolia. Bot. Zeit. 44. Jahrg. 1886, p. 1.

[3]) CHARLES DARWIN, The Action of Carbonate of Ammonia on the Roots of certain Plants. The Journal of the Linnean Society. Botany. Vol XIX. 1882, p. 239.

ze uit proteïne bestaan en gelooft met een excretieprodukt te doen te hebben. Hij eindigt zijn laatst geciteerde verhandeling aldus: "But I hope that some one better fitted than I am, from prossessing much more chemical and histological knowledge, may be induced to investigate the whole subject". Hieruit volgt, dat DARWIN ook wel een andere verklaring van het door hem ontdekte verschijnsel voor mogelijk houdt.

FR. DARWIN [1]) verdedigt, wat de chemische natuur van het neerslag betreft, dat ammoniumcarbonaat in de tentakels van Drosera rotundifolia te voorschijn roept, de zienswijze van zijn vader. Ook volgens DE VRIES [2]) behoort het neerslag, wat zijn verhouding tegenover reagentiën aangaat, tot de groep der eiwitlichamen.

De neerslagen, die ammoniumcarbonaat bij Spirogyra en bij andere planten in het celvocht teweegbrengt, zijn ook door PFEFFER [3]) onderzocht geworden. Volgens PFEFFER bestaan ze uit looizure eiwitstof en geven ze zoowel reacties met eiwitreagentiën als met looistofreagentiën.

LOEW en BOKORNY [4]) hebben een groot aantal verhandelingen geschreven over neerslagen in levende plantencellen met verschillende basische lichamen. In de verschillende publicaties wordt meestal ongeveer hetzelfde vermeld, zoodat ze hier gezamenlijk besproken kunnen worden.

De neerslagen, die door koolzure ammoniak, antipyrine en caffeïne

[1]) FRANCIS DARWIN, The process of aggregation in the tentacles of Drosera rotundifolia. Quarterly journal of microsc. science. Vol. XVI. 1876, p 309.

[2]) l. c. p. 42 vlg. en 57 vlg.

[3]) W. PFEFFER, Ueber Aufnahme von Anilinfarben in lebenden Zellen. Untersuchungen aus dem botan. Institut zu Tübingen. 2. Bd. 1886—1888. p. 239 vlg.

[4]) O. LOEW und TH. BOKORNY, Ueber das Vorkommen von activem Albumin im Zellsaft und dessen Ausscheidung in Körnchen durch Basen. Bot. Zeit. 45. Jahrg. 1887. p. 849. — Ueber das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung. Bot. Centralblatt. 10. Jahrg. 1889. XXXVIII. Bd. p. 581 en 614. XXXIX. Bd. p. 369. XL. Bd. p. 161 en 194. — Versuche über aktives Eiweiss für Vorlesung und Praktikum. Biologisches Centralblatt. 1891. XI. p. 5. — Zur Chemie der Proteosomen. Flora. 1892. Ergänzungsb. p. 117. — Aktives Eiweiss und Tannin in Pflanzenzellen. Flora. Cl. 1911. p. 113—116. Autoreferat. Botan. Centralblatt. 32. Jahrg. 1911. I. Halbjahr. Bd. 116. 1911. p. 361.

TH. BOKORNY, Neue Untersuchungen über den Vorgang der Silberabscheidung durch actives Albumin. Jahrb. f. wiss. Bot. XVIII. Bd. 1887. p. 194. — Ueber die Einwirkung basischer Stoffe auf das lebende Protoplasma. l. c. Bd. XIX. 1888. p. 206—220. — Ueber Aggregation, l. c. Bd. XX. 1889. p. 427. — Zur Kenntniss des Cytoplasmas. Ber. d. d. bot. Gesellsch. Bd. VIII. 1890. p. 101. — Zur Proteosomenbildung in den Blättern der Crassulaceen l. c. Bd. X. 1892. p. 619. — Ueber das Vorkommen des Gerbstoffes im Pflanzenreiche und seine Beziehung zum activen Albumin. Chemiker-Zeit. 1896. No. 103. p. 1022.

in de cellen worden teweeggebracht bestaan volgens de twee genoemde onderzoekers uit actief eiwit. De lichaampjes, waaruit de neerslagen bestaan, door de schrijvers proteosomen genoemd, kunnen zoowel in het protoplasma als in het celvocht ontstaan. Volgens de beide schrijvers is de proteosomenvorming een echte levensreactie. Wanneer de cellen gedood zijn, kunnen de bovengenoemde reagentiën het verschijnsel niet meer te voorschijn roepen, omdat het actieve eiwit dan in passief eiwit is overgegaan.

De schrijvers vermelden bijzonderheden der neerslagen en maken gewag van de positieve resultaten, die ze met verschillende eiwitreagentiën verkregen hebben. De neerslagen bestaan volgens de schrijvers òf uitsluitend uit actief eiwit òf ze bevatten ook andere stoffen, b.v. looistof, maar nadrukkelijk wordt hierbij vermeld, dat dit slechts een „unwesentliche" bijmenging is.

De zienswijze der bovengenoemde schrijvers, volgens welke de neerslagen in de levende plantencellen met ammoniumcarbonaat, ammonia, antipyrine, coffeïne en andere basische stoffen eiwitneerslagen zijn, is door AF KLERCKER [1]), KLEMM [2]) en CZAPEK [3]) bestreden geworden. Alle drie nemen aan, dat de neerslagen in werkelijkheid looistofneerslagen zijn. Bij het onderzoek van de neerslagen en het celvocht met eiwitreagentiën verkregen genoemde onderzoekers steeds negatieve resultaten, met looistofreagentiën daarentegen positieve.

Opmerkelijk is het, dat KLEMM in verband met proeven met methyleenblauw voor Spirogyra de looistof als bijzaak beschouwt. In dit geval zou een ander nog onbekend lichaam de oorzaak van het ontstaan van een neerslag zijn.

CZAPEK vermeldt, dat de neerslagen soms andere stoffen kunnen opnemen, als kleurstof uit het celvocht en vetachtige stoffen. Ook gelooft hij, ondanks de negatieve resultaten bij het experimenteele onderzoek, dat de neerslagen soms proteïnestoffen zouden kunnen bevatten, omdat die stoffen in de cellen voorkomen.

Wat de plaats der neerslagen betreft, loopen de meeningen der laatstgenoemde onderzoekers uiteen. AF KLERCKER neemt aan, dat ze in het celvocht ontstaan. KLEMM acht het waarschijnlijk, dat bij nauwkeurig onderzoek meer en meer zal blijken, dat ze uitsluitend

[1]) J. E. F. AF KLERCKER, Studien über die Gerbstoffvakuolen. Inaug. Diss. Tübingen 1888.

[2]) P. KLEMM, Beitrag zur Erforschung der Aggregationsvorgänge in lebenden Pflanzenzellen. Flora 1892, p. 395. — Ueber die Aggregationsvorgänge in Crassulaceenzellen Berichte d. d. bot. Gesellsch. Bd. X. 1892, p. 237.

[3]) F. CZAPEK, Ueber Fällungsreaktionen in lebenden Pflanzenzellen und einige Anwendungen derselben. Ber. d.d. bot. Gesellsch. Bd. XXVIII. 1910. Heft V. p. 147.

in het celvocht gevormd worden en niet in het plasma of in beide, zooals Bokorny voor de Crassulaceeën ten onrechte beweert. Czapek gelooft daarentegen, dat ze in het celvocht en in het cytoplasma kunnen voorkomen, wat o. a. bij het blad van Echeveria het geval zou zijn.

In 1897 zag een interessante studie van Overton[1]) het licht. Overton heeft bij Spirogyra proeven genomen met ammonia, aminen, coffeïne, pyridine, chinoline, piperidine en alkaloïden. Hij twijfelt er niet in het minst aan, dat de neerslagen, die in het celvocht ontstaan, verbindingen van looistof met de bovengenoemde stoffen zijn. In bijzonderheden deelt hij de verschijnselen mede, die coffeïne-oplossingen van verschillende sterkte teweegbrengen, nl. wanneer achtereenvolgens sterkere of zwakkere oplossingen worden toegevoegd. Toegelicht wordt, dat de verbinding van looistof en coffeïne zich in een toestand van hydrolytische dissociatie bevindt.

Kort vóór het verschijnen van de geciteerde publicatie van Czapek heb ik[2]) een voorloopige mededeeling gedaan over het aantoonen van tannine in de levende plant en over haar physiologische beteekenis. Zoekende naar een methode om bij Spirogyra de physiologische beteekenis der looistof te kunnen bestudeeren, viel mijn aandacht ook op antipyrine en coffeïne, welke stoffen voor dat doel nog niet gebruikt waren.

Evenals Overton heb ik de neerslagen als looistofneerslagen beschreven en geen oogenblik heb ik er aan gedacht ze als eiwitneerslagen te beschouwen. Alle resultaten waren in overeenstemming met de zienswijze, dat het looistofneerslagen waren. In mijn boven aangehaalde mededeeling merkte ik op, dat ze vroeger door Loew en Bokorny abusievelijk als eiwitneerslagen waren beschreven. Genoemde onderzoekers zijn daar evenwel spoedig tegen opgekomen[3]).

In verband met de verschillende zienswijzen omtrent de chemische natuur der intravitale neerslagen, heb ik nader overwogen of daarin eiwitstoffen zouden kunnen voorkomen en heb ik vervolgens eenige proeven bij Spirogyra maxima (Hass.) Wittr. genomen, die naar mijn meening aan de zienswijze, dat de neerslagen geen eiwit bevatten,

[1]) E. Overton, Ueber die osmotischen Eigenschaften der Zellen in ihrer Bedeutung für die Toxikologie und Pharmakologie. Zeitschr. f. Physikal Chemie XXII. Bd. 1897, p. 189.

[2]) C. van Wisselingh, Over het aantoonen van looistof in de levende plant en over hare physiologische beteekenis. Verslagen der Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, Maart 1910. On the tests for tannin in the living plant and on the physiological significance of tannin. Proceedings April 1910.

[3]) Loew und Th. Bokorny, Aktives Eiweiss und Tannin in Pflanzenzellen. l.c.

een nog veel grootere zekerheid geven, dan ze reeds bezat. Bovendien volgt uit deze proeven, dat de neerslagen in het celvocht en niet in het cytoplasma ontstaan. Dit punt wil ik eerst toelichten.

BOKORNY [1]) neemt aan, dat bij Spirogyra de proteosomen zoowel in het cytoplasma als in het celvocht ontstaan. Hij meent het bewijs hiervoor geleverd te hebben door de proteosomenvorming met abnormale plasmolyse te combineeren.

De Spirogyren bracht hij in een mengsel van gelijke deelen van een 10-procentische kaliumnitraatoplossing en een 0.1-procentische caffeïneoplossing. Na de inwerking werden zoowel proteosomen in het cytoplasma als in de samengetrokken vacuole waargenomen. Wat de localisatie van het neerslag bij Spirogyra betreft, is KLEMM [2]) het met BOKORNY eens. KLEMM liet eerst het neerslag ontstaan en liet daarna plasmolytisch werkende oplossingen inwerken.

BOKORNY [3]) vond, wanneer hij eerst met 10-procentische kaliumnitraatoplossing abnormale plasmolyse teweegbracht en vervolgens basische stoffen liet inwerken, alleen proteosomen in de samengetrokken vacuole, wat hij verklaart door aan te nemen, dat bij het afsterven van het protoplasma het actieve eiwit in passief overgegaan is en nu geen proteosomen meer kan vormen, dus geen levensreactie meer kan geven.

Deze verklaring voor het oogenblik buiten beschouwing latende, bepaal ik mij er toe er op te wijzen, dat, wanneer men de bovenvermelde proeven herhaalt, bij nauwkeurige waarneming reeds blijkt, dat, wat de plaats van het neerslag betreft, de zienswijze van BOKORNY, die door KLEMM is geaccepteerd, onjuist is.

Wanneer men eerst met 10-procentische kaliumnitraatoplossing abnormale plasmolyse teweegbrengt en dan een 10-procentische kaliumnitraatoplossing laat toevloeien, die bovendien 1 °/₀ antipyrine of 0.1 °/₀ caffeïne bevat of een staafje met ammonia boven het praeparaat houdt, dan ontstaat uitsluitend een neerslag in de samengetrokken vacuole. Laat men de reagentiën te gelijk of in omgekeerde volgorde inwerken, roept men nl. eerst met antipyrine- of caffeïneoplossing het neerslag te voorschijn en brengt men daarna abnormale plasmolyse teweeg, dan ziet men, dat de samentrekking der vacuole gepaard gaat met voortdurende uitstooting van neerslag, dat door

[1]) TH. BOKORNY, Neue Untersuchungen über den Vorgang der Silberabscheidung durch actives Albumin. l. c. p. 206.

[2]) P. KLEMM, Beitrag zur Erforschung der Aggregationsvorgänge in lebenden Pflanzenzellen. l. c. p. 407.

[3]) TH. BOKORNY, Ueber die Einwirkung basischer Stoffe auf das lebende Protoplasma. l. c. p. 209.

plasma is omhuld. Volgt men niet het geheele proces onder den microscoop, maar ziet men alleen naar het eindresultaat, dan zou men kunnen denken, dat ook in het cytoplasma neerslag was ontstaan, en dus evenals BOKORNY een onjuiste gevolgtrekking maken.

Zooals reeds boven is vermeld, hebben sommige onderzoekers alle mogelijke eiwitreacties bij de intravitale neerslagen verkregen, terwijl andere slechts negatieve resultaten verkregen. Ik merk op, dat de eiwitreacties, waarover wij beschikken, in het algemeen genomen voor microchemische reacties weinig gevoelig zijn. Doet men de reacties, nl. de reactie met suiker en zwavelzuur, de biureetreactie, de MILLON'sche reactie en de salpeterzuurreactie, met zeer kleine stukjes gestold kippeneiwit, dan kan men de verschillende verkleuringen wel gemakkelijk waarnemen, doch het valt reeds op, dat de meeste reacties voor microchemisch onderzoek geen groote waarde kunnen hebben. Bij de MILLON'sche, de biureet- en de salpeterzuurreactie is de kleur bij zeer dunne stukjes eiwit zeer flauw.

Bij een fijn object als de protoplast van Spirogyra, die nevens eiwit ook andere stoffen bevat, is van de drie laatstgenoemde reacties weinig te verwachten. Ik verkreeg dan ook geen gunstige resultaten. De reactie met suiker en zwavelzuur leverde betere resultaten op. De objecten liet ik eenigen tijd in een suikeroplossing liggen en liet dan zwavelzuur toevloeiën. Ik gebruikte een mengsel van 9 gewichtsdeelen geconcentreerd zwavelzuur en een gewichtsdeel water, dus zwavelzuur van $85^1/_2$ %. Dit mengsel werkt in veel mindere mate verkolend op de suiker in dan geconcentreerd zwavelzuur en beviel mij daarom beter. Met kleine stukjes kippeneiwit is de reactie zeer fraai. Eerst is de kleur rood (vergelijk KLINCKSIECK et VALETTE, Code des Couleurs, 1908, N°. 16 en 21), soms met zeer zwakke violette tint, dan zuiver rood (KL. et V. N°. 41) en daarna oranjerood (KL. et V. N°. 51). Bij zeer dunne stukjes is de kleur nog waarneembaar. Ook voor microchemisch onderzoek is de reactie zeer goed te gebruiken. Bij Spirogyra worden de protoplasten duidelijk licht rood gekleurd, de kernen met de nucleolen en de pyrenoïden donkerder.

Hier ter plaatse wil ik een reactie vermelden, die wel eigenlijk geen eiwitreactie is, doch die toch soms dienst kan doen om langs indirecten weg microchemisch eiwit aan te toonen, nl. met tannine en joodjoodkalioplossing. In botanische verhandelingen vond ik een paar maal vermeld, dat een joodjoodkalioplossing met een looistofoplossing een praecipitaat geeft en gebruikt kan worden om looistof microchemisch aan te toonen. Ik heb dit niet kunnen bevestigen en het is ook in strijd met hetgeen algemeen in chemische werken vermeld wordt, nl. dat een tannineoplossing door een joodoplossing, b.v. door

een joodjoodkalioplossing, violet gekleurd wordt. Natuurlijk moet er voor gezorgd worden, dat de violette kleur door toevoeging van veel jodium niet gemaskeerd wordt. Het ontstaan van een neerslag heb ik in chemische werken niet vermeld gevonden.

Wanneer men huidpoeder of stukjes eiwit met tannineoplossing in aanraking brengt, na eenigen tijd met water afwascht en met joodjoodkalioplossing behandelt, dan vertoonen ze gewoonlijk een vuil bruine kleur; na herhaaldelijk afwasschen met water komt echter een fraai violette kleur te voorschijn (Kl. et V. 591, 596).

Deze reactie kan men ook bij Spirogyra toepassen, doch men heeft daarbij geen tannineoplossing noodig, omdat Spirogyra zelf in het celvocht looistof in oplossing bevat. Men verwarmt de Spirogyradraden tot 60° in water. Ze worden dan gedood, de looistof verlaat de vacuole en verbindt zich ten deele met de eiwitstoffen in den protoplast. Worden de Spirogyren nu met joodjoodkalioplossing behandeld en daarna zoolang met gedistilleerd water uitgewasschen, tot bij het zetmeel de joodreactie verdwijnt, dan blijkt, dat die deelen van den protoplast, die vooral eiwit bevatten, violet zijn gekleurd. De kernen met de nucleolen zijn fraai gekleurd, de pyrenoïden zwakker.

Evenmin als Af Klercker, Klemm en Czapek heb ik in de intravitale neerslagen met caffeïne, antipyrine en ammoniumcarbonaat eiwit kunnen aantoonen; ook niet als de caffeïne- en antipyrineneerslagen volgens de methode van Bokorny [1]) met ammonia van $^1/_{10}$ % behandeld waren en daardoor onoplosbaar waren geworden.

Ook heb ik geen eiwitreacties kunnen verkrijgen, wanneer de neerslagen eenige weken oud waren en onoplosbaar waren geworden. Spirogyren kunnen nl. in een éénprocentische antipyrine-oplossing en in 0,1-procentische caffeïne-oplossing verscheidene weken in het leven blijven. Aanvankelijk pakken de neerslagen zich samen en vormen ze bollen; langzamerhand wordt hunne oplosbaarheid geringer. Bij overbrenging der Spirogyren in water, laten de bollen dan blaasjes achter, die na eenige dagen verdwenen zijn. Na eenige weken schijnen de bollen heelemaal niet meer op te lossen. In gestorven cellen vindt men bruin gekleurde bollen, die in water ook onoplosbaar zijn. Met suiker en zwavelzuur gelukt het zelfs niet bij de bollen of de onoplosbare resten er van eiwitreactie te verkrijgen, terwijl de protoplast duidelijk rood gekleurd wordt. De bollen geven daarentegen wel looistofreacties.

Opmerkelijk is het, dat Loew en Bokorny [2]), die herhaaldelijk de eiwitnatuur der neerslagen verdedigd hebben, in een hunner laatste

[1]) Th. Bokorny, Zur Kenntnis des Cytoplasmas l. c. p. 106.

[2]) O. Loew und Th. Bokorny, Aktives Eiweiss und Tannin in Pflanzenzellen. l. c.

publicaties beweren, dat de kleurreacties op eiwitstoffen, als de MILLON'sche en de biureetreactie, ofschoon ze zich er vroeger op beriepen, niet de belangrijkste eiwitreacties zijn. Volgens hen zijn dit nu coagulatie door temperatuursverhooging, door alcohol en door zuren.

Spirogyren met neerslagen, door éénprocentische caffeïneoplossing teweeggebracht, heb ik volgens de methode van BOKORNY met verzadigde 20 % alcohol bevattende caffeïne-oplossing behandeld of kort aan de inwerking van tienprocentisch salpeterzuur blootgesteld of tot 60° C. in éénprocentische caffeïneoplossing verwarmd. In de beide eerste gevallen nam ik oplossing waar, in het laatste geval samensmelting. Bewijzend voor de eiwitnatuur waren de resultaten heelemaal niet, zooals vooral uit de volgende proeven blijkt.

Wanneer ik een éénprocentische tannine-oplossing of een éénprocentische oplossing van Spirogyra-looistof met een gelijke hoeveelheid van een éénprocentische caffeïne-oplossing vermengde en het mengsel tot 60° verwarmde of er tienprocentisch salpeterzuur aan toevoegde, dan onderging daardoor het gevormde neerslag een wijziging. Het pakte min of meer samen en bleek voor een deel veel minder oplosbaar in water geworden, zoodat na eenige dagen in een overmaat water nog aanzienlijke geel gekleurde, op hars gelijkende resten onopgelost waren. Het is mogelijk, dat door verwarming en door inwerking van salpeterzuur LOEW en BOKORNY er in geslaagd zijn het neerslag in de cellen voor een deel in een onoplosbare modificatie over te voeren, doch allerminst mag daarin een bewijs voor de eiwitnatuur gezien worden.

LOEW en BOKORNY [1]) verklaren de proteosomenvorming met ammoniumcarbonaat, antipyrine en caffeïne voor een echte levensreactie. Wanneer de cellen dood zijn, zeggen ze, kan geen proteosomenvorming meer plaats vinden, omdat het actieve eiwit passief eiwit geworden is. Hieronder zal ik mededeelen, hoe men, uitgaande van dood materiaal, neerslagen met antipyrine, caffeïne en andere basische stoffen kan verkrijgen, die volkomen overeenkomen met die men in levend materiaal waarneemt.

Dat in doode Spirogyra-cellen geen neerslagen met de bovengenoemde basische stoffen ontstaan, komt alleen daardoor, dat de doode protoplast en de celwand de looistof laten passeeren. De looistof geraakt voor een deel buiten de cel en voor een ander deel gaat ze een verbinding aan met de in de cel aanwezige proteïnestoffen. Ze wordt vooral vastgelegd in de kernen en pyrenoïden. Het spreekt

[1]) O. LOEW und TH. BOKORNY, Ueber das Verhalten von Pflanzenzellen zu stark verdünnter alkalischer Silberlösung. Bot. Centralbl. Bd. XXXVIII. p. 614.

dus van zelf, dat antipyrine, caffeïne en andere basische stoffen nu in de vacuole geen neerslag meer kunnen doen ontstaan.

Dat bij het dooden der Spirogyren een deel van de looistof naar buiten treedt, kan op de volgende wijze aangetoond worden. Stukjes Spirogyra-draad brengt men tusschen voorwerpglas en dekglas in een éénprocentische eiwitoplossing of in een halfprocentische gelatine- of lijmoplossing. Genoemde colloïden dringen niet in de cellen door en kunnen dus in het celvocht met de daar aanwezige looistof geen neerslagen vormen. Verwarmt men voorzichtig boven een microvlammetje, dan worden de cellen achtercenvolgens gedood. De looistof passeert plasmalaag en celwand en vormt een neerslag in de eiwit-, gelatine- of lijmoplossing. Bij voorzichtige verwarming ligt het neerslag onmiddellijk tegen den Spirogyra-draad. De nog levende cellen zijn niet door een neerslag omgeven. Dat het buiten den draad gevormde neerslag een looistofneerslag is, kan met oplossingen van ferrizouten en andere looistofreagentiën vastgesteld worden.

Wanneer de Spirogyren langzaam in water tot 60° C. in een in een waterbad geplaatste reageerbuis verwarmd worden, sterven ze. Hierbij verbindt gewoonlijk veel looistof zich met het in den protoplast aanwezige eiwit en geraakt slechts weinig er van buiten de cel. Wanneer ik een groote hoeveelheid Spirogyradraden in zeer weinig water tot 60° C. verwarmde, gaf het vocht na filtratie soms slechts een zeer zwakke looistofreactie met ferrizouten, terwijl de kernen en pyrenoïden steeds een duidelijke reactie gaven. Ook met joodjoodkalioplossing geven kernen en pyrenoïden een duidelijke looistofreactie. Na voldoende uitwasschen met water zijn ze fraai roodviolet gekleurd.

Wanneer men uitgaande van dood materiaal met antipyrine, caffeïne en andere basische stoffen neerslagen te voorschijn wil roepen, die overeenkomen met die in de levende cellen ontstaan, kan men op de volgende wijze te werk gaan. Men neemt een hoeveelheid Spirogyra-draden, wascht ze met gedistilleerd water af, laat dit zooveel mogelijk afdruipen en verwarmt tot 60°, droogt de massa zoo goed mogelijk door zacht persen tusschen filtreerpapier, trekt de massa 2 à 3 maal uit met een mengsel van 4 deelen aether en 1 deel alcohol, zooals bij extractie van tannine uit galnoten gebruikt wordt, filtreert de verkregen vloeistof en dampt in vacuo uit tot droog. De rest, die er uitziet als tannine, lost men in een weinig gedistilleerd water op en filtreert. Men verkrijgt dan een oplossing, die alle mogelijke looistofreacties geeft, met ferrizouten, kaliumbichromaat, eiwit- en gelatine-oplossing, caffeïne, antipyrine enz.

De neerslagen met antipyrine- en caffeïne-oplossingen, met pyridine-

en chinolinedamp en andere basische lichamen komen volkomen overeen met de neerslagen in de levende cellen: kleine kogeltjes of droppeltjes, die BROWN'sche beweging vertoonen en langzamerhand groote bollen of massa's vormen, die bij toevoeging van water oplossen en die tegenover reagentiën zich gedragen als looistofneerslagen, alles volkomen gelijk aan hetgeen in de levende cellen waargenomen wordt.

Uit de bovenvermelde proeven blijkt, dat wat LOEW en BOKORNY voor reacties op actief eiwit houden in werkelijkheid niets anders zijn dan reacties op looistof en de proteosomen niets anders dan neerslagen van verschillende basische stoffen met looistof. Bovendien is gebleken, dat deze neerslagen na den dood even duidelijk als in de levende cellen kunnen worden te voorschijn geroepen en bezwaarlijk dus levensreacties kunnen genoemd worden.

Moeilijker dan aantoonen, dat de neerslagen in de levende cellen looistofneerslagen zijn, is de beantwoording van de vraag, welke stoffen de neerslagen behalve looistofverbindingen kunnen bevatten. Dat ze soms andere stoffen bevatten, blijkt reeds uit hetgeen men waarneemt bij cellen, die nevens looistof opgeloste roode kleurstof in het celvocht bevatten. De neerslagen nemen de roode kleurstof op en er ontstaan dan ten slotte door vereeniging der vele bolletjes groote rood gekleurde bollen.

In de volgende bladzijden zal de vraag, of de intravitale neerslagen eiwitstoffen kunnen bevatten, behandeld worden. Zooals reeds vermeld, neemt PFEFFER [1]) aan, dat het neerslag, dat bij Spirogyra door ammoniumcarbonaat teweeggebracht wordt, uit eiwit en looistof bestaat, die beide nevens elkaar in het celvocht in opgelosten staat zouden voorkomen. De in het celvocht aanwezige zuren zouden de praecipitatie van het eiwit door de looistof verhinderen. Wanneer de in het celvocht aanwezige zuren gebonden worden, ontstaat volgens PFEFFER een praecipitaat van eiwit met looistof.

PFEFFER meent, dat de vorming van het neerslag bij Spirogyra op andere wijze moet worden verklaard dan de praecipitatie van tannine door ammoniumcarbonaat, omdat met ammoniumcarbonaat in Spirogyra-draden bij grootere verdunning een neerslag ontstaat dan in tannineoplossingen. AF KLERCKER [2]) heeft ten onrechte deze waarneming onjuist genoemd. Het is mij gebleken, dat ze inderdaad juist is en ook ben ik tot het resultaat gekomen, dat organische zuren de praecipitatie van eiwit en gelatine door looistof kunnen tegengaan.

Hier staat echter tegenover, dat PFEFFER, om zijn waarnemingen te

[1]) l. c. p 239.
[2]) l. c. p. 37 ff.

verklaren, verschillende factoren aanneemt, zonder het bestaan er van te bewijzen, terwijl hij met andere bestaande factoren geen rekening houdt. In de eerste plaats had PFEFFER moeten overwegen of de looistof in Spirogyra wel overeenkomt met tannine. Het is zeer goed mogelijk, dat Spirogyra-looistof een ander chemisch lichaam is dan galnotenlooistof en zich tegenover ammoniumcarbonaat wat anders gedraagt. Dan is PFEFFER in gebreke gebleven de aanwezigheid van organische zuren in het celvocht aan te toonen. Ook heeft hij de aanwezigheid van eiwit in het neerslag niet bewezen en bovendien niet nagegaan of de vorming van het neerslag ook nog door andere stoffen kan worden geinfluenceerd.

Wat het eerste punt betreft, merk ik op, dat mij gebleken is, dat galnotenlooistof en Spirogyra-looistof tegenover reagentiën en oplosmiddelen zich in het algemeen op overeenkomstige wijze gedragen. Ook moet een oplossing van ammoniumcarbonaat geconcentreerder zijn om in een oplossing van Spirogyra-looistof een praecipitaat teweeg te brengen dan ze wezen moet om dit in de levende Spirogyracellen te doen. Het eerste punt kan ik dus verder laten rusten.

Anders is het met de aanwezigheid van zuren in het celvocht. Wanneer men Spirogyren afwascht en vervolgens fijn maakt, reageert de massa zwak zuur tegenover lakmoespapier, maar dit doet een oplossing van tannine en van Spirogyra-looistof ook. Een geschikte methode om vrije zuren in het celvocht microchemisch aan te toonen schijnt er niet te zijn. Aan de methode van LOEW en BOKORNY [1]) kan geen waarde worden toegekend. Zij leggen de Spirogyra-draden in een joodkalioplossing en aangezien er geen jodium in vrijheid wordt gesteld, besluiten zij tot afwezigheid van vrij zuur in het celvocht. Het vrij komen van jodium bij aanwezigheid van vrij zuur is op chemische gronden niet te verklaren, want verdunde zuren kunnen uit joodkalium wel joodwaterssof vrij maken, maar geen jodium.

Ik beproefde op de volgende wijze vrij zuur in de levende Spirogyra-cellen aan te toonen. Ik bracht de Spirogyren in een oplossing van joodkalium (0.1 %) en van kaliumjodaat (0.025 %), doch kon niets waarnemen, dat een afscheiding van jodium door vrij zuur aanduidde ($5\,KI + KIO_3 + 6\,HCl \rightarrow 6\,KCl + 6\,I + 3\,H_2O$).

Liet ik de Spirogyren eenigen tijd in 0.1-procentische citroenzuuroplossing, alvorens ik ze in de oplossing van kaliumjodide en kaliumjodaat bracht, dan nam ik zeer zwakke blauwkeuring van het zetmeel waar en zwakke violetkleuring van de kernen, die looistof uit het celvocht opgenomen hadden. De cellen zijn intusschen dood

[1]) O. LOEW und TH. BOKORNY, Ueber das Vorkommen von activem Albumin im Zellsaft und dessen Ausscheidung in Körnchen durch Basen. l. c.

gegaan. Het bovenvermelde resultaat wijst op geringe opneming van citroenzuur en afscheiding van jodium door dit zuur. De methode schijnt bruikbare resultaten op te leveren en waarschijnlijk zou ook bij de eerste proef jodium afgescheiden zijn, in geval in de Spirogyren vrij zuur voorkwam.

Ik merk nog op, dat Spirogyren voor slappe oplossingen van organische zuren zeer gevoelig zijn. In een 0.1-procentische oplossing van citroenzuur, wijnsteenzuur, appelzuur, chininezuur sterven ze spoedig.

Op grond van het bovenvermelde is het al zeer onwaarschijnlijk, dat Spirogyren zooveel zuur zouden bevatten, dat eiwit en looistof nevens elkaar in het celvocht in opgelosten staat zouden kunnen voorkomen. De proeven, die ik thans ga beschrijven, toonen dan ook aan, dat Pfeffer een onjuiste verklaring van zijn waarnemingen gegeven heeft.

Terwijl het bij Spirogyra met vele reagentiën heel gemakkelijk is de looistof in het celvocht aan te toonen, omdat ze celwand en protoplasma kunnen passeeren, kunnen juist de belangrijkste looistofreagentiën, nl. die tot de groep der eiwitstoffen behooren, dit niet. Daarom paste ik bij Spirogyra verwarming in een eiwit-, gelatine- of lijmoplossing toe.

Bij het dooden der protoplasten passeert looistof plasmalaag en celwand en ontstaat er een neerslag buiten de cel. Kon men in plaats van looistof naar buiten te laten gaan, daarentegen een weinig eiwitoplossing in het looistofhoudende celvocht brengen en onderzoeken, wat daarvan het resultaat was, dan zou dit naar mijn meening voor de beantwoording der vraag of bij Spirogyra in het celvocht nevens looistof ook opgelost eiwit kan zijn, van groote beteekenis zijn. In geval het celvocht helder bleef, zou men kunnen aannemen, dat het celvocht zoodanige samenstelling had, dat looistof en eiwit nevens elkaar daarin opgelost konden zijn. Bracht daarentegen een weinig eiwitoplossing een praecipitaat voort, dan zou men mogen aannemen, dat opgelost eiwit nevens de aanwezige looistof daarin niet kan voorkomen.

Hieronder zal ik mededeelen, hoe het mij gelukt is, een eiwitoplossing in het celvocht te brengen, waardoor een neerslag ontstond, dat bij nader onderzoek een verbinding van looistof en eiwit bleek te zijn.

Zooals ik [1]) vroeger beschreven heb, bezit het cytoplasma bij Spirogyra een alveolaire structuur. Het hyaloplasma vormt de wanden der met een waterige oplossing gevulde alveolen. Bij inwerking van verschillende reagentiën gaat die structuur verloren, zonder dat

[1]) C. van Wisselingh, Zur Physiologie der Spirogyrazelle. Beih. zum Botan. Centralblatt. Bd. XXIV (1908). Abt. I. S. 190 ff.

dadelijk de dood intreedt. Dikwijls ziet men, dat het hyaloplasma een wand vormt, die verschillende deelen van den inhoud scheidt. Roept men b.v. met 10-procentische kaliumnitraatoplossing abnormale plasmolyse te voorschijn, dan vormt het hyaloplasma een wand om de samengetrokken vacuole.

Zooals ik [1]) vroeger heb uiteengezet, mag men niet aannemen, dat die wand een bijzonder orgaan is en nauwkeurig dat deel van den protoplast is, dat in de levende cel onmiddellijk aan de vacuole grenst.

Laat men verdunde chloralhydraat- of phenoloplossingen op de levende cellen inwerken, dan neemt men weder andere verschijnsels waar [2]). Cytoplasma verzamelt zich om de kern en vormt onder opneming van water een blaas, waarvan de wand ook weder uit hyaloplasma bestaat en de inhoud behalve de kern hoofdzakelijk uit een waterige oplossing. Aan de ophangdraden vormen zich kleinere blazen.

Gebruikt men in plaats van de beide laatstgenoemde oplossingen een vijfprocentische aetheroplossing (5 gewichtsdeelen aether en 95 gewichtsdeelen gedistilleerd water of slootwater), dan gaat het afsterven der protoplasten met de volgende verschijnselen gepaard. Cytoplasma stroomt naar de kern en verzamelt zich daar; de ophangdraden raken los en worden in de plasmamassa, die een korrelig voorkomen heeft, opgenomen; om de kern vormt zich een blaas, die geheel vrij in het celvocht ligt. De wand van de blaas bestaat weder uit een laag hyaloplasma; in de blaas ziet men de kern liggen en tusschen den plasmawand van de blaas en de kern bevindt zich een waterige oplossing, waarin enkele korreltjes te onderscheiden zijn. De plasmawand is aanvankelijk vloeibaar en gespannen. Wanneer de protoplast sterft, verandert dit; ze verstijft en verkrijgt dikwijls vouwen en deuken. Ook de kernwand, die zoolang de protoplast leeft, gespannen is, trekt zich onregelmatig samen. Door de wanden zijn aanvankelijk verschillende vochten gescheiden; ook dit verandert bij het doodgaan. Wanneer de kernwand zich samentrekt, mag men veronderstellen, dat zijn inhoud in aanraking komt met dien der blaas, doch eenig opmerkelijk verschijnsel vindt daarbij niet plaats. Anders is het, wanneer de inhoud van de blaas en het celvocht met elkaar in aanraking komen. Dit vindt op een of meer plaatsen aan den omtrek der blaas plaats. Op deze plaatsen ontstaan praecipitaten. Of eerst kleine openingen of scheuren in de blaas ontstaan, is niet waar te nemen. Dikwijls kan men twee deelen bij de praecipitaten onder-

[1]) l. c. p. 185 vlg. en 192 vlg.

[2]) C. van Wisselingh, Untersuchungen über Spirogyra. Botan. Zeitung. 1902. Heft VI. S. 121 ff.

scheiden; het eene is compact en schijnt binnen de blaas te liggen; het andere is losser en bevindt zich buiten den wand van de blaas.

Wanneer men de praecipitaten met reagentiën onderzoekt, blijkt het, dat ze uit eiwit en looistof bestaan. Door suikeroplossing en zwavelzuur van $85^1/_2$ % worden ze zeer duidelijk rood gekleurd, vooral het meer compacte gedeelte; na behandeling met joodjoodkalioplossing en uitwasschen met water vertoonen ze een roodviolette kleur. Door ijzeracetaat worden ze blauwzwart gekleurd, door kaliumbichromaat bruinrood.

Uit de bovenvermelde resultaten meen ik het volgende te mogen afleiden. De blaas bevat een oplossing van eiwit, dat afkomstig is van het cytoplasma en daarin in opgelosten staat waarschijnlijk in het alveolenvocht voorkomt. Wanneer de eiwitoplossing en het looistofhoudende celvocht met elkaar in contact komen, ontstaan de boven beschreven praecipitaten, waaruit naar mijn meening volgt, dat nevens looistof eiwit in opgelosten staat in het celvocht niet aanwezig kan zijn. Beide zouden dadelijk met elkaar een onoplosbare verbinding vormen. Onmogelijk kunnen dus, zooals Loew en Bokorny aannemen, neerslagen, die door basische stoffen in het celvocht gevormd worden, eiwitneerslagen zijn of, zooals Pfeffer aanneemt, neerslagen van eiwit en looïstof.

In werkelijkheid zijn de neerslagen looistofneerslagen. Ofschoon de mogelijkheid, dat er soms in geringe hoeveelheid andere stoffen in voorkomen niet uitgesloten is, levert het experimenteel onderzoek het bewijs, dat daarbij volstrekt niet in de eerste plaats aan eiwitstoffen mag gedacht worden.

In de levende cellen zijn looistof en eiwitstoffen op een merkwaardige wijze gescheiden. Looistof komt opgelost in het celvocht voor; eiwitstoffen kunnen in de kern, de chromatophoren en het cytoplasma aangetoond worden. Ze zijn vast, zooals b.v. de pyrenoïden in de chromatophoren of opgelost zooals in het cytoplasma. De nucleolen, die een dik vloeibare zelfstandigheid bevatten, waarin de beide nucleolusdraden liggen [1]), reageeren vooral duidelijk op eiwit.

Thans blijft nog de vraag ter beantwoording over, waarom een ammoniumcarbonaat-oplossing, die in het celvocht van Spirogyra een neerslag doet ontstaan, veel meer verdund mag zijn dan die, welke een neerslag in een oplossing van tannine of van Spirogyra-looistof te voorschijn roept.

Het spreekt van zelf, dat in het water, waarin de Spirogyren groeien en ook in het celvocht zouten voorkomen en hierom heb ik

[1]) C. van Wisselingh, Ueber den Nucleolus von Spirogyra. Bot. Zeit. 1898. p. 202. — Ueber abnormale Kernteilung. l. c. 1903. p. 217.

den invloed van verschillende zouten op de praecipitatie van tannine en Spirogyra-looistof door ammoniumcarbonaat nagegaan. Het bleek mij, dat de praecipitatie door zouten bevorderd wordt; vooral is dat het geval met calciumzouten. Het ontstaan van een neerslag in het celvocht met meer verdunde oplossingen is dus zeer verklaarbaar.

Intravitale neerslagen kunnen in vele gevallen ook door anilinekleurstoffen te voorschijn geroepen worden. PFEFFER [1]) heeft hierover uitvoerige mededeelingen gedaan. Inzonderheid wordt door hem methyleenblauw aanbevolen, dat bij Spirogyra in zeer verdunde oplossing in de levende cellen langzamerhand een neerslag teweegbrengt.

Volgens PFEFFER [2]) wordt de looistof volledig als methyleenblauwverbinding neergeslagen. Het neerslag zou bovendien ook eiwitstof bevatten. Wanneer de methyleenblauwoplossing maar voldoende verdund is, zou de praecipitatie geschieden zonder het leven te schaden. De verklaring, die PFEFFER van het door hem waargenomen verschijnsel geeft, is niet juist, terwijl hij de waarde van de resultaten, die men met zijn methode zou kunnen verkrijgen, sterk overschat.

PFEFFER [3]) schrijft: „In allen Fällen werden also Methylenblau und andere Farbstoffe wertvolle Reagentien sein, mit deren Hülfe, ohne Schädigung, Aufschlüsse über Vorkommen und Verteilung gewisser Körper in der Zelle zu erhalten sind. Mit solcher vielseitig ausnutzbaren Methode lässt sich unter richtiger Erwägung nach vielen Richtungen hin eine Kontrole des jeweiligen Zustandes des Zellsaftes und der Veränderungen dieses im Laufe der Entwicklung erreichen."

PFEFFER schrijft herhaaldelijk over de onschadelijkheid zijner methode voor het leven. Als bewijs voert hij o.a. den groei van Spirogyradraden aan. In twee gevallen bedroeg dezen in vier dagen 12 en 26 %. Ik merk hierbij op, dat PFEFFER geen vergelijkende proeven genomen heeft. Gaat men na, hoe groot de groei der Spirogyracellen in slootwater is, dan blijkt deze veel meer te zijn. In twee dagen bleek in 14 gevallen de lengtegroei 25 tot 75 % te bedragen en in vier dagen in 18 andere gevallen 40 tot 75 %. Uit de door PFEFFER verkregen uitkomsten blijkt dus al, dat verdunde oplossingen van methyleenblauw schadelijk werken.

De proeven, die ik bij Spirogyra maxima met methyleenblauw (methyleenblauw pro usu interno, het zoutzure zout) nam, duidden aan, dat het zeer schadelijk was. In een oplossing van 1 deel in

[1]) l.c.

[2]) l.c. p. 183 en 218.

[3]) l.c. p. 191.

10000 deelen slootwater waren na één dag alle cellen gestorven. In oplossingen van een deel in 500.000 deelen slootwater of KNOPP'sche vloeistof werden na één dag vele doode cellen aangetroffen en in een oplossing van dezelfde sterkte met gedistilleerd water bereid was het aantal doode cellen nog grooter. Groei werd niet waargenomen. De giftige werking van methyleenblauw is de reden, dat van een „Kontrole des jeweiligen Zustandes des Zellsaftes und der Veränderungen dieses im Laufe der Entwicklung", zooals PFEFFER zich voorstelt, geen sprake kan zijn.

Dat het celvocht van Spirogyra geen opgelost eiwit bevat, is reeds hierboven aangetoond. Het methyleenblauwneerslag kan dus niet, zooals PFEFFER beweert, eiwit bevatten. Volgens PFEFFER is het neerslag in werkelijkheid een verbinding van looistof met methyleenblauw, hetgeen niet te rijmen is met het feit, dat zelfs oplossingen van methyleenblauw, die sterker zijn dan de door PFEFFER gebruikte met oplossingen van tannine en Spirogyralooistof helder blijven. Dit wordt door PFEFFER niet verklaard.

Opmerkelijk is het, dat wanneer Spirogyren in een verdunde methyleenblauwoplossing (1 op 500000) worden gebracht, niet langzamerhand een van den aanvang af gekleurd neerslag ontstaat, maar eerst een kleurloos of niet merkbaar gekleurd neerslag en dat dit langzamerhand meer en meer blauw gekleurd wordt. Hiervan maakt PFEFFER geen melding.

Bij onderzoek van het neerslag met reagentiën konden looistofreacties verkregen worden, b.v. zwartkleuring met ferriacetaat. Aangenomen kan dus worden, dat looistof neergeslagen wordt. De hoeveelheid van het neerslag was echter zelfs bij looistofrijke Spirogyren in vergelijking van andere looistofneerslagen gering. Hierom rees bij mij twijfel of de looistof wel volledig neergeslagen werd. Wel kon ik na één dag nevens het neerslag in het celvocht geen looistof meer aantoonen, doch het schijnt, dat de cellen door exosmose looistof verliezen kunnen. Bracht ik namelijk stukjes Spirogyra-draad in een verdunde methyleenblauwoplossing, die $^1/_2$ % gelatine bevatte, dan vormde zich soms een neerslag buiten de cellen en tusschen de lagen van den celwand, die elkaar loslieten. Dit neerslag was een verbinding van gelatine met looistof; door ferriacetaat o.a. werd het zwart gekleurd. Ik zou dus niet met PFEFFER durven aannemen, dat in celvocht een volledige praecipitatie van de looistof plaats vindt.

Het komt mij voor, dat verschillende factoren bij het ontstaan van het neerslag een rol spelen. In de eerste plaats de schadelijke werking van het methyleenblauw, waardoor groote wijzigingen in het organisme optreden. Dan schijnt, dat de aanwezigheid van zouten de

vorming van het neerslag bevordert. In een oplossing van één deel methyleenblauw in 500000 deelen gedistilleerd water was het verschijnsel minder duidelijk dan in oplossingen van gelijke sterkte met slootwater of KNOPP'sche vloeistof bereid. Een aantal proeven in reageerbuizen met methyleenblauw, zouten, tannine en Spirogyralooistof deden veronderstellen, dat het optreden van een neerslag niet alleen door de aanwezigheid van zouten geïnfluenceerd wordt, maar dat ook de zuurstof van de lucht er een rol bij speelt en ten slotte, dat melhyleenblauw zelf niet praecipiteerend werkt, maar dat op de een of andere wijze een looistofneerslag ontstaat, dat langzamerhand al meer en meer kleurstof opneemt. Hoe het neerslag ontstaat, weet ik niet met zekerheid aan te geven, maar zeker berust de vorming niet op een eenvoudige praecipitatie van looistof door methyleenblauw, zooals PFEFFER aanneemt.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer N. WATERMAN: „*Onderzoekingen omtrent de interne secretie van het Pankreas.*"

(Mede aangeboden door den Heer SPRONCK).

In de volgende bladzijden zullen wij trachten een samenvatting te geven van eenige reeksen van proefnemingen, die alle verband houden met de, hoewel hoogst waarschijnlijke, daarom toch nog steeds hypothetische inwendige afscheiding van het pankreas.

1e *reeks* (*A*).

Kent men, op gronden die wij hier niet nader behoeven te bespreken, aan het pankreas de functie toe, de stofwisseling der koolhydraten door middel van een inwendig afscheidingsproduct te beinvloeden, dan ligt het voor de hand om na te gaan, of prikkels welke dit orgaan in zijne werkzaamheid aanzetten, eveneens invloed uitoefenen op de koolhydraten van het organisme.

Er bestaan middelen, welke de pankreasfunctie zeer sterk aanzetten. Wij kozen hiervan het door BAYLISS en STARLING ontdekte secretine, het sterkst werkende middel, en de proeven ontwikkelden zich in dier voege, dat de vraag werd gesteld of een invloed van secretine op het gehalte van het bloed aan glucose kon worden vastgesteld. Het bepalen van schommelingen in het bloedsuikergehalte werd daarom als kriterium genomen, omdat alle veranderingen, welke de koolhydraatstofwisseling treffen, zich ten slotte in veranderingen van het gehalte van het bloed aan glucose moeten uiten.

Experimenten.

1. *Bereiding van het Secretine.*

Honden die onmiddellijk na den dood, door de welwillende mede-

werking van „de Bescherming van Dieren" werden verkregen, werd duodenum en eerste gedeelte van jejunum ontnomen; het slijmvlies hiervan op de gewone manier verwreven en met 0.45 % HCl vermengd, een half uur gemacereerd, daarna opgekookt, met soda geneutraliseerd en met eenige druppels azijnzuur zwak zuur gemaakt.

2. *Het proefdier.*

Het proefdier voor de eerste proeven was het konijn. Ik gebruikte dit dier, omdat mij uit vroegere onderzoekingen de waarde van de bloedsuiker bij dit dier in normale en abnormale omstandigheden vrij goed bekend was, en de operatietechniek (carotis-onderbinding) vrij gemakkelijk gelukt. Naar gelang van de grootte van het dier werd intraveneus (oorvena) 8 tot 15 cM.³ secretine langzaam ingespoten en op verschillende tijdstippen na de inspuiting het gehalte van het bloed aan glucose bepaald.

3. *Bloedsuikerbepaling.*

Deze geschiedde door nauwkeurige titrage volgens Fehling. De Fehling-vloeistof was te voren nauwkeurig op geinverteerde suiker ingesteld. Van het koperproefvocht werden 10 cc ad 100 verdund en op telkens 5 cc. hiervan de reduceerende kracht der bloedsuikeroplossing beproefd, zoolang, totdat de door een nat dubbelfilter gefiltreerde vloeistof met ferrocyaankalium in azijnzure oplossing geen roode verkleuring meer gaf.

4. *Onteiwitting.*

De eiwitten van het bloed werden volgens de oude methode van Claude Bernard verwijderd. (Na_2SO_4 enz.).

De volgende tabel vermeldt de resultaten op deze wijze verkregen.

TABEL I.

N⁰.	Datum	Secretine	Bloedsuiker	Opmerkingen
1	Dec. 1911	12 cc	na 45 min. 0.14 %	
2		12 „	„ 60 „ 0.082 „	
3		14 „	„ 90 „ 0.077 „	
4		15 „	„ 120 „ 0.032 „	
5		12 „	„ 120 „ 0.087 „	
6		8 „	„ 115 „ 0.071 „	Bij deze proeven was het slijmvlies door extractie met absolute alcohol van zijn bloedsdrukverlagende stoffen ontdaan.
7		10 „	„ 195 „ 0.078 „	
8		15 „	„ 120 „ 0.076 „	

Ter vergelijking kunnen de volgende waarden bij normale dieren zonder secretine-inspuiting dienen.

TABEL II.

N°.	Datum	Secretine	Bloedsuiker	Opmerkingen
9	27 Nov. 1911	—	0.14 %	—
10	1 Dec. „	—	0.11 „	—
11	3 Nov. „	—	0.091 „	—

In eenige andere proefnemingen werd de invloed van het secretine op het gehalte van het bloed aan glucose bepaald, terwijl tevens het proefdier aan de werking van linksdraaiend suprarenin (Höchst) was onderworpen.

Zooals bekend, heeft het suprarenine de eigenschap door splitsing van het leverglycogeen het bloed met suiker te overladen en glucosurie te weeg te brengen. De verhooging van het bloedsuikergehalte bedraagt, zooals talrijke vroegere onderzoekingen hebben vastgesteld, bij het konijn, bij een dosis van $^1/_2$ m.gr. onderhuids ingespoten, $\pm$ 100 %, d. w. z. de bloedsuikerwaarde stijgt van $\pm$ **0.12** tot tusschen **0.25** en **0.30** %.

De volgende tabel vertoont de cijfers van de bloedsuikerwaarde welke verkregen worden, wanneer het proefdier 5 minuten voor de onderhuidsche inspuiting van $^1/_2$ m.gr. l. suprarenine aan de intraveneuse inspuiting van secretine was onderworpen.

TABEL III.

N°.	Datum	Secretine	Supranine	Bloedsuiker	Urine in 24 uur
12	Jan. '12	11 cc	0.5 mg.	90 min. na secr. 0.205 %	58 cc à 0.3%
13	„ „	16 „	„ „	„ „ „ „ 0.151 „	120 „ met 0 „
14	„ „	13 „	„ „	„ „ „ „ 0.181 „	60 „ à 0.6 „

In een volgende reeks werd in plaats van duodenum en bovenste gedeelte van jejunum het onderste gedeelte van het ileum voor het maken van een extract gebezigd en nagegaan of dit extract, hetwelk geen secretine mag bevatten, toch een verlagenden invloed uitoefent op de bloedsuiker, zoowel op zichzelf als in combinatie met suprarerine. Uit 4 op dergelijke wijze verrichte proeven bleek, dat hiervan geen sprake was.

Uit alle de voorgaande proeven (18) mag men de volgende besluiten trekken:

De inspuiting van secretine veroorzaakt in het meerendeel der gevallen een verlaging van het bloedsuikergehalte. De gemiddelde daling is 30 %; deze uit zich ook tegenover de werking van suprarenine. Waar dit in de aangewende dosis op zichzelf gemiddeld een verhooging geeft van 100 % in anderhalf uur; bedraagt deze onder deze omstandigheden slechts -50 %.

De glucosurie evenwel bleef slechts in *één* geval weg. Dat de medegedeelde resultaten aan de secretine zelf te wijten zijn, hiervoor pleiten de proeven, waarbij inspuiting van andere darmextracten een negatief resultaat had.

Een logisch gevolg van deze proevenreeks bestond in een onderzoek dat ten doel had uit te maken of een eigenlijk intern secreet van het pankreas kon worden verkregen en of inspuiting van secretine de werkzaamheid hiervan verhoogde.

Tweede reeks (B).

Het heeft op mij een merkwaardigen indruk gemaakt hoe weinig krachtige pogingen in het werk zijn gesteld, het eigenlijke interne pankreassecreet in vivo te winnen. Hierbij moet een uitzondering worden gemaakt voor de proeven van Biedl [1]) en de Meyer [2]). De eerste onderzocht de antiglucosurische werking van de lymphe uit den ductus thoracicus. De laatste de werking van pankreasextracten of van vloeistoffen welke door kunstmatige circulatie het pankreas doorloopen hadden, op de glykogenese van de lever. Met deze onderzoekingen is het voornaamste op dit gebied al genoemd, want de andere onderzoekingen bepalen zich tot biologische proeven met het bloed uit de vena pankreatika, voornamelijk wat betreft de fermentatieve eigenschappen hiervan.

Onze bedoeling was meer, groote hoeveelheden bloed uit de vena pankreatika-duodenalis te verkrijgen, en hiermede de onderzoekingen over de stofwisseling der koolhydraten voort te zetten. Het zij voorop gesteld, dat men bij groote honden zeer gemakkelijk groote hoeveelheden bloed uit deze vena kan verkrijgen.

Methode. Bij groote honden 10—15 KG. wordt door een snede langs de ribbenboog de buikholte geopend en het pankreas opgezocht. Dit wordt met den vinger in haakvorm naar buiten getrokken, en

[1]) Biedl. Wiener Kl. Wochensch. 1907.

[2]) de Meyer. Archiv. Intern. de Phys. 1910.

onmiddellijk in doeken met warme physiologische keukenzoutoplossing gewikkeld.

De vena pankreatiko-duodenalis is dan zeer gemakkelijk te vinden. Zij wordt zoo dicht mogelijk bij den stam der vena porta afgebonden. Alsdan wordt een canule ingebracht wat niet altijd gelukt. Zoo het niet gaat wordt de vena eenvoudig doorgeknipt. Gelijktijdig wordt langzaam, hetzij intraveneus hetzij subcutaan 20—40 cc. secretine ingespoten. Gewoonlijk stroomt het bloed dan zeer snel uit soms in een straaltje, wat nog bevorderd kan worden door het pankreas met de volle hand wat te kneeden en te masseeren. Op deze wijze kan men in $\pm$ $^3/_4$ uur 80 tot 250 cc bloed verzamelen. In sommige van onze proeven werd het bloed aan de stolling overgelaten en het zich afzettende serum gebruikt. In de meeste echter werd het bloed onmiddellijk gedefibrineerd.

Met dit bloed of serum werden de volgende proeven verricht:

Konijnen [1]) werden onderhuids met hoeveelheden van dit bloed wisselend van 5 tot 20 cc. ingespoten, doch tevens met $^1/_2$ m.gr. suprarenine [2]) onderhuids geinjicieerd en na $1^1/_2$ uur hun bloedsuikergetal bepaald. De proeven wisselden echter in bijzonderheden in zooverre, als het ingespoten pankreasbloed aan verschillende behandeling was onderworpen. Gewoonlijk werd het bloed van één hond in 3 porties bij 3 konijnen van gelijk gewicht ingespoten. De porties verschilden echter onderling hierin van elkander, dat òf het bloed uit de vena was gekomen, vóór met de secretine-inspuiting was begonnen, òf wel tijdens de inspuiting hiervan, òf het bloed was $^1/_2$ uur bij 56° Celsius verhit geweest, òf het bloed was van te voren door toevoeging van een drievoudig volume alcohol van zijn eiwitten bevrijd en het alcoholisch filtraat tot het oorspronkelijk volume ingedampt. Hieronder volgt een tabel die de resultaten van de best geslaagde proefnemingen weergeeft.

Naast deze proeven werd getracht, konijnen met gelijksoortig serum te behandelen. Het is echter veel moeielijker bij het konijn uit de vena-pankreatica voldoende bloed te krijgen, zoodat ik slechts het verslag van één geslaagde proef kan geven. „bij een konijn van 3 KG. werd uit de vena-pankreatica 8 cc. bloed opgevangen, waaruit zich 4 cc. serum afzet. Hierna wordt 12 cc. secretine in de oor, bloedvena ingespoten, waarna 15 cc. bloed waaruit 7 cc. serum, uit de vena-pankreatica werd opgevangen.

[1]) Ten einde complicaties te vermijden werd elk konijn slechts *eenmaal* met het vreemde serum ingespoten.

[2]) Hier, als in alle overige proeven, werd slechts versch suprarenine uit pas geopende fleschjes gebruikt.

TABEL IV.

N°.	Gewicht	Hoeveelheid ingespoten Pankreasbloed	Suprarenine	Bloedsuiker	Urine van 24 uur	Bijzonderheden
20	2.8 K.G.	5 cc serum	0.5 m.g.	0.195 %	40 cc à 6½% glucose	Het serum stamde van pankreas onder secretine-werking.
21	1.1 „	5 „ (bloed)	0.5 „	0.183 „	niet opgevangen	Pankreasbloed vóór seretine-inspuiting.
22	1 „	4.5 „ „	0.5 „	0.156 „	bevat veel glukose	Pankreasbloed onder secretine werking.
23	1.25 „	10 „ „	0.5 „	0.134 „	40 cc à 0.12% glukose	Bloed onder secretine werking.
24	1.3 „	10 „ „	0.5 „	0.189 „	glukose aanwezig	Pankreasbloed vóór secretine inspuiting.
25	1.3 „	10 „ „	0.5 „	0.177 „	40 cc +	Pankreasbloed onder secretine werking.
26	2.2 „	10 „ serum	0.5 „	0.153 „	> 30 cc à 0.3%	Bloed onder secretine werking.
27	1.2 „	20 „ bloed	0.5 „	0.185 „	50 cc à 1.8%	Bloed onder secretine werking.
28	1.25 „	20 „ een half uur op 56° Celsius verhit	0.5 „	0.145 „	30 cc à 1.68%	Bloed onder secretine werking. Het konijn vertoont den volgenden dag haemoglobinurie.
29	1.3 „	23 cc. met 3 maal het volume alcoh. 96% onteiwit en tot oorspronkelijk volume ingedampt.	0.5 „	0.151 „	70 cc à 1.5%	Bloed onder secretine werking; geen stoornissen.

Den volgenden dag worden 2 konijnen van 1300 gram intraveneus ingespoten. Het eerste ontvangt de 4 cc. serum, welke het eerst werden opgevangen en onmiddellijk daarna ½ mgr. links-suprarenine. De bloedsuiker bedroeg na 1½ uur 0.297%. De urinehoeveelheid van 24 uur was 15 cc. met 0,6 % suiker.

Het tweede konijn ontvangt 2 cc. van het serum onder de secretine werking verkregen, eveneens intraveneus. Door het inspuiten van enkele luchtbelletjes wordt het dier echter wat dyspnoisch, wat na ongeveer een kwartier over is; 5 minuten na deze intra veneuse injectie ontvangt het dier subcutaan ½ mg. links-suprarenine. Na 1½ uur bedraagt de bloedsuiker 0,178 %. De urinehoeveelheid na 24 uur is 55 cc. met sporen suiker.

De tevoren medegedeelde resultaten geven het recht om met vrij groote waarschijnlijkheid tot het volgende te besluiten:

I. langs de vena-pankreatica wordt met het bloed een stof verwijderd, die bij konijnen in staat is, de werking van l. suprarenine op het suikergehalte van het bloed, in meerdere of mindere mate te neutraliseeren. Dit geldt integendeel niet voor de glukosurie, die naar de medegedeelde cijfers te oordeelen, vaak bij verlaagd bloedsuikergehalte relatief hooger is, dan bij hoog bloedsuikergehalte.

II. Inspuiting van secretine schijnt de werkzaamheid van het bloed uit de pankreas vena in deze te verhoogen.

III. Naar de enkele proeven, die nu reeds vermeld zijn (er zijn later meerdere verricht, waarop nog wordt teruggekomen) te oordeelen, is de stof die deze werking veroorzaakt *thermostabiel* en in alcohol 75 % oplosbaar.

Derde reeks (*C*).

In verband met de voorafgaande proeven werd overwogen, of het gevonden antagonisme tusschen suprarenine en bloed uit de pankreasvena te beschouwen was als het resultaat van de werking van een stof, die de glykogenese bevordert òf wel die de afbraak van het glykogeen verhindert. Ik hoop later daaromtrent nauwkeurige gegevens te verschaffen. Ik wil echter vooraf twee proefnemingen aanvoeren, die in elk geval de werking van het pankreasbloed op het glykogeen van de lever in het licht stellen. Men mag aannemen, dat bij een hond in stikstofevenwicht elke stoornis in den gang der koolhydraatstofwisseling ook zijn invloed zal doen gelden op de N-stofwisseling in welken zin dan ook. Inderdaad beschik ik over 2 geslaagde experimenten (er zijn er meer verricht, doch niet alle met afdoende resultaat), waarbij een verandering in de N-stofwisseling zeer duidelijk is. Tevens bleek bij alle in deze genomen proeven, dat na de inspuiting van het pankreasvenabloed, neiging bestaat tot het optreden van glukosurie, in enkele gevallen sporen suiker aanwezig waren.

De volgende tabel geeft een overzicht van de bedoelde proefnemingen.

N°. 36. Bij een hond van 5.5 KG. in N. evenwicht wordt elken dag de urine op suiker onderzocht, steeds met negatief resultaat. Alsnu wordt op 23 Dec. 30 cc. pankreasvenabloed ingespoten. De urine hierna in 24 uren bestond uit 2 porties: (80 cc, reduceert

TABEL V.

No.	Datum	Voeding	N. pro 24 uren		Urinehoeveelheid	Opmerkingen
	Hond 7 KG.					
34	11 Juni '12	100 gr. paardevleesch	12 v.M. / 11 n.M.	1.695	30	
		100 „ melk 50 „ brood	11 n.M. / 12 v.M.	3.729	75	
			samen	5.424	105	
	12 „ „	150 gr. paardevleesch	12 v.M. / 11 n.m.	2.31	33	
		100 „ melk 50 „ brood	11 n.M. / 12 v.M.	4.22	110	
			samen	6.53	143	
	13 „ „	voeding dezelfde	12 v.M. / 11 n.M.	4.068	60	
			11 n.M. / 12 v.M.	2.214	49	
			samen	6.282	109	
	14 „ „	„ „	12 v.M. / 11 n.M.	4.013	48	Des avonds 8 uur werden 20 cc pankreas venabloed onder secretinewerking verkregen, subcutaan ingespoten.
			11 n.M. / 12 v.M.	4.208	78	
			samen	8.221	126	
	15 „ „	„ „	12 v.M. / 11 n.M.	3.706	44	
			11 n.M. / 12 v.M.	4.407	75	
			samen	8.113	119	
	16 „ „	„ „	12 v.M. / 11 n.M.	1.864	20	Des avonds om 11 uur, dus bij den aanvang van een nieuw etmaal wordt subcutaan ingespoten 20 cc bloed uit de vena jugularis van een hond, waarbij 2 weken van te voren het pankreas gedeeltelijk was geëxtirpeerd, waardoor *geen* diabetes was ontstaan.
			11 n.M. / 22 v.M.	3.254	50	
			samen	5.118	70	
	17 „ „	„ „	12 v M. / 11 n.M.	2.612	34	
			11 n M. / 12 v.M.	1.85	21	
			amen	4.462	55	
	18 „ „	„ „	12 v.M. / 11 n.M.	3.823	47	
			n.M. / 12 v.M.	3.084	78	
			samen	6.907	125	

TABEL VI. Hond 11 K.G.

N°.	Datum	Voeding	N. 24 uur in portiën van 24 uur		Urinehoeveelheid	Opmerkingen
35	30 Aug.	300 gr. paardevl. 100 » melk 50 » brood	1e portie	4.236 gr.	117	
			2e »	5.92 »	150	
			samen	10.156 gr.	267	
	31 »	idem	1e portie	4.143 gr.	138	Om 9 uur des avonds werd 20 cc bloed uit de jugularis vena van een norm. hond ingespoten.
			2e »	7.167 »	210	
			samen	11.31 gr.	348	
	1 Sept.	»	1e portie	6.7 gr.	204	
			2e »	3.791 »	112	
			samen	10.491 gr.	316	
	2 »	»	1e portie 2e »	1 maal urine		
				10.27 gr.	262	
	3 »	»	1e portie 2e »	1 maal urine		
			amen	7.494 gr.	202	
	4 »	»	1e portie	11.289 gr.	280	's Avonds 8 uur was 28 cc pankreasvenabloed onder secretinewerk. subcutaan ingespoten. *De urine van de 2e portie reduceert* FEHLINGS *vloeistof.*
			2e »	4.845 »	114	
			samen	16.134 gr.	394	
	5 »	»	1e portie 2e »	4.173 gr.	94	Wegens uiterlijke omstandigheden kon de N-bepaling slechts één keer per 24 uur geschieden. zoodat tot beter begrip het gemiddelde van beide cijfers is te nemen.
				4.173 gr.	94	
		gemidd. = 9.7	1e portie	9.18 gr.	225	
			2e »	6.283 »	154	
	6		samen	15.463 gr.	379	
	7		in 24 uur	9.395 gr.	238	

FEHLING en geeft een positieve gistproef, en 60 cc. reduceert en geeft positieve gistproef),

N°. 37. Bij een hond van 4 KG. wordt 30 cc. pankreasvenabloed ingespoten, te voren met 90 cc. alcohol 96 °/₀ onteiwit en ingedampt. Den volgenden dag vertoonde de urine: 1e portie: reductie met FEHLING positief, gistproef positief. Den volgenden dag reduceerde de urine niet meer.

Uit deze proeven kan men besluiten, dat het bloed uit de pankreasvena eerst de N. stofwisseling verhoogt, haar later doet dalen. Het is op het oogenblik nog niet gewenscht, langer bij deze variatie stil te staan, aangezien een zekere uitlegging nog niet te geven is.

Verder blijkt, dat het bloed de doorlaatbaarheid der nier voor glukose bevordert.

Deze bevinding verklaart het tegenstrijdige uit de vorige reeks proeven, waar de glykosurie niet in verhouding stond tot het bloedsuikergehalte. Het schijnt dus, dat het pankreassecreet behalve op de glykogenese van de lever, ook een invloed op de werkzaamheid van de nier uitoefent. Dit werd, echter op andere gronden, ook o.a. door DE MEYER aangenomen; echter in omgekeerden zin. DE MEYER meende, dat het inwendig pankreassecreet de doorlating van glykose door de nier *verhinderde*. DE MEYER's proeven zijn echter alle met kunstmatige niercirculaties verricht, waarbij paradoxale verschijnselen volstrekt niet zijn uitgesloten.

Samenvatting.

1. Secretine verlaagt het suikergehalte van het bloed.

2. Het bloed, dat het pankreas doorstroomd heeft, bezit het vermogen de werking van l. suprarenine op het suikergehalte van het bloed te neutraliseeren. In deze studie wordt in het midden gelaten, of deze werking is toe te schrijven aan vermindering der splitsing van het leverglykogeen of wel aan versterkte vorming van het glykogeen. De werkzaamheid van dit bloed (inwendig secreet) wordt door inspuiting van secretine vermoedelijk verhoogd. Het secreet is thermostabiel en in alcohol oplosbaar. Deze bevindingen zijn volkomen in overeenstemming met de resultaten van J. DE MEYER.

3. In strijd met de uitkomst van deze onderzoekingen is de bevinding, dat het secreet de doorgankelijkheid der nier voor glykose niet vermindert, doch vermeerdert.

Rotterdam, Dec. 1912.

Aardkunde. — De Heer MOLENGRAAFF biedt eene mededeeling aan van den Heer H. A. BROUWER: *„Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone."*

(Mede aangeboden door den Heer HOOGEWERFF).

Vooral uit alkalirijke gesteenten van verschillende vindplaatsen zijn zeldzame amphibolen beschreven, die door hun optische eigenschappen van de algemeen verbreide amphibolen afwijken. Voor hunne classificatie zijn hun chemische en optische kenmerken onvoldoende bekend.

In dynamometamorphe basische eruptiefgesteenten van het eiland Leti, die tijdens de Timor-Expeditie onder leiding van Prof. Dr. G. A. F. MOLENGRAAFF werden verzameld, komen vergroeiingen voor van verschillende amphibolen; hiervan zijn vooral van belang zonair gebouwde kristallen, die ten deele bestaan uit aktinoliet of gewone hoornblende en crossietische amphibolen[1]), de eerste met symmetrische, de laatste met normaalsymmetrische ligging van het optisch assenvlak.

In verband met deze vergroeiingen bij amphibolen der kristallijne schisten zullen verwante zonair gebouwde kristallen worden vermeld, die werden aangetroffen in aegirienamphiboolfoyaieten van Zandrivierspoort (332), ten zuidwesten der Pilandsbergen Transvaal, waarin de kern symmetrische, de randzone normaalsymmetrische ligging van het optisch assenvlak bezit. Waar dergelijke normaalsymmmetrische amphibolen van andere vindplaatsen worden vermeld, is hunne vergroeiing met amphibolen met symmetrisch optisch assenvlak eveneens een verbreid verschijnsel.

1. *Zonaire amphibolen van het eiland Leti.*

In een ten deele geamphibolietiseerd diabaasachtig eruptief gesteente uit het conglomeraat bij den put Prigi tiga, waarin ook crossiet in talrijke, dikwijls zonair gebouwde, afzonderlijke zuiltjes voorkomt, werden zonair gebouwde zuiltjes aangetroffen met een kern van crossiet en een smalle randzone van aktinoliet, en in zeer geringe

[1]) Crossiet volgens ROSENBUSCH (Verg. Mikrosk. Physiographie, I. 2, blz. 249, niet de oorspronkelijk door PALACHE (Vgl. Univ. of California, Bull. Dep. of Geology 1894, blz 181) als crossiet beschreven amphibool met symmetrische ligging van het optisch assenvlak.

De crossiet in gesteenten van het eiland Leti wordt reeds vermeld door VERBEEK (Vgl. Molukken Verslag, Jaarb. v. h. Mijnwezen, Wetensch. Ged. blz. 591) naar de bepaling van GRUTTERINK.

hoeveelheid dergelijke zuiltjes met een kern van bruingelen- en een randzone van crossietischen amphibool.

Waren vergroeiingen van crossiet met aktinolietischen amphibool reeds van andere vindplaatsen bekend, die van crossiet met bruingelen amphibool vertoonen afwijkende kenmerken en zullen hieronder meer in bijzonderheden worden beschreven.

In een snede, die voor den crossietischen amphibool een sterk pleochroïsme van blauw tot bijna kleurloos vertoonde, was de kern pleochroïtisch van lichtbruinachtig geel tot donkerder bruinachtig geel; de eerste vertoonde een uitdooving van 14° in de uiterste randzone, die naar de kern geleidelijk afnam tot 9° en daarna weer toenam tot 17°. Beide amphibolen hebben in deze snede positieve ellipsligging (Fig. 1).

In een snede, die voor den crossietischen amphibool pleochroïtisch was van violet met blauwachtige tint naar blauw, vertoonde de kern de donkerder bruingele kleuren en was zoo goed als niet

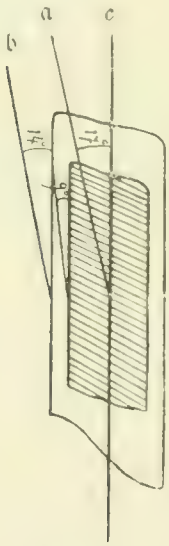


Fig. 1.
Vergroeiing van crossietischen en bruingelen amphibool. Doorsnede ± volgens (010)×200.

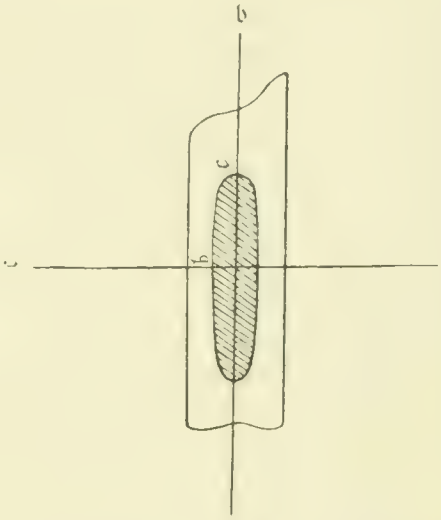


Fig. 2.
Id. als fig. 1. Doorsnede ± volgens (100)×200.

pleochroïtisch. De randzone vertoonde hier negatieve, de kern positieve ellipsligging. We zagen in deze snede nog geringe uitdoovingshoeken, zoodat ze niet volkomen loodrecht op het symmetrievlak staat (fig. 2).

Het pleochroïsme voor den kern- en randamphibool is als volgt:

Kern.	*Randzone.*
c bruingeel	c violet met blauwachtigen tint
b bruingeel	b blauw
a licht bruinachtig geel	a bijna kleurloos.

Het voorgaande wijst op een vergroeiing der beide amphibolen, waarbij de kristallographische assen samenvallen, terwijl de kern symmetrische, de randzone normaalsymmetrische ligging van het optisch assenvlak vertoont. De hoek b : c is kleiner, dan die der meeste crossieten, maar verwondert niet in verband met den verbreiden zonairen bouw der crossieten in verwante gesteenten waarbij de hoek b : *c* tot 30° kan stijgen.

De verschillende zones zijn niet rechtlijnig, maar min of meer onregelmatig ten opzichte van elkaar begrensd, de kleurovergangszone tusschen de bruine en blauwe amphibolen is zeer smal.

2. *Zonaire amphibolen der Pilandsbergen.*

In aegirienamphiboolfoyaieten, die werden verzameld op Zandrivierspoort (332), ten Zuidwesten van het eigenlijke complex der Pilandsbergen, komen sterk zonair gebouwde amphibolen voor, welke zijn afgeplat volgens het clinopinacoïd. In een snede ± volgens (010) was de kern bruin gekleurd; naar de randzone werd de kleur meer groenachtig en donkerder, tot donkergroen. De hoek tusschen de *c*-as en de as van kleinste absorptie bedroeg in een snede ongeveer volgens (010) voor de kern 30°, voor de randzone 39°, doch deze hoeken en de verdeeling der kleuren over kern en randzone zijn aan wisselingen onderhevig, waarbij echter wel steeds de bruinachtige kleuren in de kern, de meer groene kleuren in de randzone worden aangetroffen.

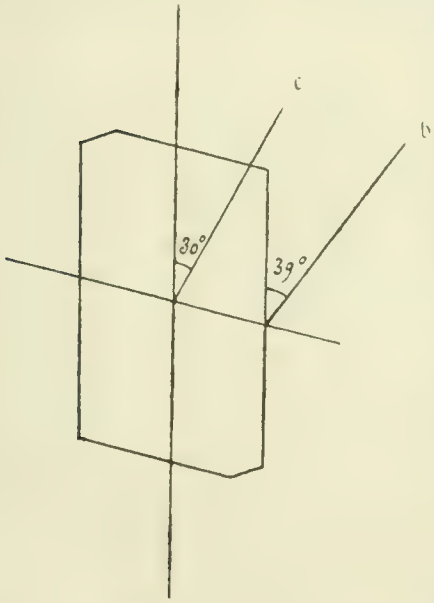


Fig. 3. Amphibool van Zandrivierspoort (332). Doorsnede ± volgens (0.10).

In een snede, waarin voor kern en randzone beide de negatieve bissectrix scheef uittrad, werd symmetrische ligging van het optisch assenvlak voor de kern en normaalsymmetrische ligging voor de

randzone waargenomen, de assenhoek voor het binnenste deel van den kern was klein, die voor de randzone vrij groot. Deze amphibolen vertoonen groote overeenkomst met die in den shonkiniet van den Katzenbuckel (Odenwald)[1]), en verwante normaalsymmetrische amphibolen vermeldt LACROIX van Soedan[2]).

De studie der zonaire kristallen, waarin verschillende dezer afwijkende typen onderling of met de algemeen verbreide zijn vereenigd, toont hun onderling verband.

De basaltische zijn tegenover de gewone hoornblenden gekenmerkt door kleinere uitdoovingshoeken en chemisch door het gehalte aan alkaliën en het hoogere gehalte aan sesquioxyden. Op dergelijke veranderingen wijzen de zonair gebouwde kristallen met crossiet, waarin de uitdoovingshoeken voor den bruinen kernamphibool van 17° tot 9° zijn afgenomen. Na de omdraaiing van het optisch assenvlak wordt de randzone gevormd door een crossietischen amphibool, die rijk is aan ijzer en alkaliën. Overgangsvormen met kleinen assenhoek werden niet waargenomen. In de zonair gebouwde kristallen van crossiet met aktinolietische randzone, is van af de kern het gehalte aan sesquioxyden en alkaliën sterk afgenomen, waarmee in een tusschenstadium weer omdraaiing van het optisch assenvlak gepaard gaat.

Uit de gewone hoornblenden ontwikkelt zich eveneens een serie van optisch en chemisch nog weinig bekende amphibolen, die voornamelijk in alkalirijke dieptegesteenten worden aangetroffen en gekenmerkt zijn door een grooteren hoek $c : \mathfrak{c}$ en een kleinen assenhoek, en chemisch door een hoog gehalte aan ijzer en alkaliën. Uit de boven beschreven zonaire kristallen der Pilandsbergen en die van den Katzenbuckel blijkt, dat een geringe verandering der samenstelling bij dergelijke amphibolen een omdraaiing van het optisch assenvlak tengevolge kan hebben, terwijl in andere gevallen, zooals b.v. bij de zoogenaamde kataphorieten, de hoek $c : \mathfrak{c}$ bij symmetrisch blijvende ligging van het optisch assenvlak van 30° tot 60° kan toenemen, en zoo overgaat in die der arfvedsonieten.

De normaalsymmetrische anaphorieten van den Katzenbuckel (Vgl. Neues Jahrbuch f. Min. 1910, 1, blz. 34), die in zonaire kristallen met kataphorietische amphibolen zijn verbonden, onderscheiden zich chemisch van deze laatste door een kleiner *FeO*- en een hooger

[1]) W. FREUDENBERG. Geologie und Petrographie des Katzenbuckels im Odenwald. Mitt. der Groszh. Badischen Geol. Landesanstalt. Band V. 1906.

[2]) A. LACROIX. Minéralogie de la France et de ses colonies. Tome IV. Deel 2. blz 793.

MgO-gehalte. De uitdoovingshoeken bedragen 20°–27° in den scherpen hoek β. Er zijn ook amphibolen zonder den grooten hoek $c:\mathfrak{c}$, waarbij dergelijke omdraaiingen in zonaire kristallen bij voortgezet onderzoek kunnen worden verwacht. Zoo toonde het voorloopig onderzoek van amphibolen der pegmatitische segregaties in aegirienamphiboolfoyaieten op Buffelspan (585), de aanwezigheid aan van normaalsymmetrische amphibolen met een hoek $\mathfrak{b}:c = 14°$ en $\mathfrak{c} = b$. De onderzochte amphibolen vertoonen kleinen tot zeer kleinen assenhoek en ook grootere uitdoovingshoeken dan 14°. Sneden loodrecht op de spitse, negatieve bissectrix liggen het dichtst bij (100); we zien daar in eenzelfde doorsnede den assenhoek van klein tot zeer klein wisselen, in welk laatste geval het assenkruis zich nauwelijks opent. De absorptiekleuren wisselen tusschen groen (met bruinachtige tint voor $\mathfrak{b}$, bruin (met groenachtige tint) voor $\mathfrak{c}$ en licht bruinachtig geel voor $\mathfrak{a}$.

Deze amphibool is soms vergroeid met biotiet of aegirien en ook met blauwgroenen amphibool, die, indien ze parallel met den bruingroenen is georiënteerd en niet tot verschillende variaties behoort, in sommige gevallen door de negatieve ellipsligging in sneden volgens (100) en de positieve ellipsligging in sneden volgens (010), eveneens kan behooren tot de normaalsymmetrische amphibolen.

Dat een omdraaiing, dus symmetrische ligging van het optisch assenvlak, in amphibolen van dezelfde vindplaats kon worden verwacht is in verband met het bovenstaande duidelijk.

Wiskunde. — De Heer Jan de Vries biedt eene mededeeling aan:

„Een involutie van geassocieerde punten".

§ **1.** Wij beschouwen drie bundels van quadratische oppervlakken (a^2), (b^2), (c^2); hun basiskrommen duiden wij aan door α^4, β^4, γ^4. Brengt men elk oppervlak a^2 met elk oppervlak b^2 en met elk oppervlak c^2 tot doorsnijding, dan ontstaat een *involutie van geassocieerde punten*, I^8, welke uit ∞^3 groepen bestaat. Elk punt, dat niet op α^4, β^4 of γ^4 ligt, behoort tot *een* groep.

Door een punt A van α^4 gaat een b^2 en een c^2; deze hebben een biquadratische ruimtekromme $(A)^4$ gemeen, welke door den bundel (a^2) gesneden wordt in ∞^1 groepen van zeven punten A', die door A tot groepen der I^8 worden aangevuld. De punten der drie basiskrommen zijn *singuliere punten.*

Als A de kromme α^4 doorloopt, brengt $(A)^4$ een oppervlak voort, dat we door **A** zullen aanwijzen. De krommen $\varrho^4 = (b^2, c^2)$, die β^4

in B snijden, vormen een c^2; dit oppervlak ontmoet a^4 in 8 punten A, dus ligt B op 8 krommen $(A)^4$. Bijgevolg is β^4 een achtvoudige kromme van **A**, wat dan natuurlijk ook voor γ^4 geldt. Een b^2 snijdt a^4 in 8 punten A, bevat dus 8 krommen $(A)^4$; het heeft met **A** bovendien de achtvoudige kromme β^4 gemeen. Wij besluiten hieruit dat **A** *een oppervlak van den graad* 32 is.

§ 2. De rechten, welke twee punten P, P' van eenzelfde groep der I^8 bevatten, vormen een *stralencomplex* Γ, waarvan wij den graad gaan bepalen.

De krommen $\varrho^4 = (b^2, c^2)$ vormen een bilineaire congruentie [1]). Elke rechte is koorde van *een* ϱ^4; de punten Q, Q', waarin elke der rechten m uit M gesneden wordt door de ϱ^4, die m tot koorde heeft, liggen op een oppervlak $(Q)^5$ met drievoudig punt M; de raakkegel van M projecteert de ϱ^4, welke door M gaat.

De beide oppervlakken a^2, welke men door Q en Q' kan leggen, snijden m nog in de punten R, R'. De meetkundige plaats (R) der punten R, R' heeft M tot zevenvoudig punt; immers een vlak μ door M snijdt $(Q)^5$ in een kromme μ^5 met drievoudig punt M en het oppervlak a^2, dat door M gaat, in een kegelsnede μ^2; de 7 punten Q welke μ^5 en μ^2 buiten M gemeen hebben, brengen elk een der punten R in M. Bijgevolg is (R) een oppervlak van den graad 9 met zevenvoudig punt M.

De kromme ϱ^9, welke (R) met μ gemeen heeft, snijdt μ^5, buiten M, in $9 \times 5 - 7 \times 3 = 24$ punten S, welke tot twee groepen zijn te brengen. In een punt der eerste groep wordt MS aangeraakt door een a^2. Deze punten liggen dus op het pooloppervlak M^3 van M ten opzichte van den bundel (a^2) [2]). De eerste groep bestaat bijgevolg uit $3 \times 5 - 3 = 12$ punten.

In een punt S der tweede groep is een punt R vereenigd met een punt Q'; het punt Q is dan met R' vereenigd tot een tweede punt S, en de beide punten S liggen op eenzelfde a^2; zij zijn dus geassocieerd en behooren tot een groep der I^8. Het vlak μ bevat derhalve zes paren P, P', die met M collineair zijn; m.a.w. *de pun-*

[1]) Deze congruentie heb ik behandeld in een mededeeling: „*Een bilineaire congruentie van biquadratische ruimtekrommen der eerste soort*" (Versl. deel XX, blz. 197).

[2]) Het pooloppervlak van (y) t. o. v. $a^2_x + \lambda a'^2_x = 0$ wordt voortgebracht door dezen bundel met den vlakkenbundel $a_y a_x + \lambda a'_y a'_x = 0$, heeft dus tot vergelijking $a'_y a'_x a^2_x = a_y a_x a'^2_x$.

tenparen der involutie I^8 liggen op de stralen van een complex van den zesden graad.

§ 3. De complexkegel van M bevat de zeven stralen die M verbinden met de punten M', welke met M tot een groep der I^8 behooren. Dus is M zevenvoudig op de meetkundige plaats der puntenparen P, P' welke met M collineair zijn; deze liggen bijgevolg op een kromme $(P)^{19}$, welke zevenmaal door M gaat.

De kromme $(P)^{19}$ is de partieele doorsnede van de oppervlakken $(Q)^5$ en $(R)^9$. Deze hebben een kromme van den 15en graad gemeen, volgens welke $(Q)^5$ door het pooloppervlak M^3 gesneden wordt; de restdoorsnede bestaat uit 11 rechten. Deze zijn singuliere koorden van de bilineaire congruentie der krommen $\varrho^4 = (b^2, c^2)$ [1]), d.w.z. elke dier rechten bevat ∞^1 paren (Q, Q'); daar deze quadratische involuties slechts *een* paar gemeen hebben, zijn die rechten niet singulier voor I^8.

Tot die 11 rechten behooren twee koorden van β^4 en twee koorden van γ^4. De complex I^8 bevat dus drie congruenties (2,6) en drie congruenties (7,3), waarvan de stralen singuliere koorden zijn van een bilineaire congruentie (ϱ^4).

Er zijn 120 rechten g, welke ieder ∞^1 paren der I^8 bevatten, n.l. de gemeenschappelijke bisecanten der basiskrommen α^4, β^4, γ^4, twee aan twee genomen. Een gemeenschappelijke bisecante van α^4 en β^4 vormt, in combinatie met een kubische kromme, de doorsnede van een a^2 en een b^2; elk paar der involutie, welke de bundel (c^2) op haar bepaalt, is blijkbaar een paar der I^8. Deze involutie bezit dus 120 *singuliere koorden.*

De kromme $(P)^{19}$ snijdt de drie basiskrommen ieder in 20 punten; immers, het oppervlak $(Q)^5$, dat bij M behoort, snijdt α^4 in 20 punten Q; het oppervlak a^2 dat door het overeenkomstige punt Q' kan gelegd worden, gaat tevens door Q, zoodat Q, Q' een paar der I^8 is.

De drie pooloppervlakken van M ten opzichte van de bundels (a^2), (b^2), (c^2) hebben, behalve M, 26 punten gemeen; in elk dier punten R, wordt MR aangeraakt door drie oppervlakken a^2, b^2, c^2. Dus is R een coïncidentie $P = P'$ der I^8, waarvan de drager door M gaat. De ruimtekromme $(P)^{19}$ vertoont dus de bijzonderheid dat 26 van haar raaklijnen samenkomen in het zevenvoudige punt M.

§ 4. Laat men M een vlak λ doorloopen, dan beschrijven de drie pooloppervlakken drie projectieve netten. De door deze voortgebrachte meetkundige plaats bestaat uit het vlak λ en een oppervlak Δ, dat alle coïncidenties der I^8 bevat.

[1]) T. a. p. bl. 199.

Uit

$$\begin{vmatrix} A^3_x & A'^3_x & A''^3_x \\ B^3_x & B'^3_x & B''^3_x \\ C^3_x & C'^3_x & C''^3_x \end{vmatrix} = 0$$

blijkt, dat de graad van dat oppervlak 8 bedraagt [1]).

De coïncidenties der involutie I^8 liggen op een oppervlak Δ^8, dat door de basiskrommen $\alpha^4, \beta^4, \gamma^4$ gaat.

Op Δ^8 liggen tevens de drie krommen van den 14en graad, welke de punten bevatten, waar twee quadratische oppervlakken van twee der bundels elkaar aanraken.

Als M een rechte l doorloopt, dan beschrijven de drie pooloppervlakken drie projectieve bundels. Deze brengen behalve de rechte l een ruimtekromme δ voort, welke de meetkundige plaats is van de coïncidenties $P = P'$, waarvan de dragers op l rusten. Worden de drie bundels aangewezen door

$$A^3_x + \lambda A'^3_x = 0 \quad , \quad B^3_x + \lambda B'^3_x = 0 \quad , \quad C^3_x + \lambda C'^3_x = 0,$$

dan vindt men de bedoelde ruimtekromme uit

$$\left\| \begin{matrix} A^3_x & B^3_x & C^3_x \\ A'^3_x & B'^3_x & C'^3_x \end{matrix} \right\| = 0.$$

De graad dier kromme is dus $6^2 - 3^2 - 1 = 26$ [2]).

Op l liggen 8 coïncidenties; de kromme δ^{26} heeft dus l tot *achtvoudige snijlijn.*

§ 5. Wij beschouwen thans de meetkundige plaats der punten P', die geassocieerd zijn met de punten P der rechte l. Daar l het oppervlak $\mathbf{A}^{32}$ in 32 punten P snijdt, liggen op α^4 32 punten P'. Een willekeurig oppervlak α^2 bevat nu behalve deze 32 punten de twee zeventallen van punten P', die toegevoegd zijn aan de snijpunten van α^2 met l. Hieruit volgt, dat de groepen, die geassocieerd zijn met de punten van een rechte, op een *kromme van den graad* 23 zullen liggen, die elke der drie basiskrommen in 32 punten snijdt. In haar snijpunten met Δ^8 ontmoet l de kromme λ^{23}; deze heeft dus l tot *achtvoudige snijlijn.*

Een vlak φ door l ontmoet λ^{23} in 15 buiten l gelegen punten P';

[1]) Deze uitkomst is in overeenstemming met een theorema van G. Aguglia (Sulla superficie luogo di un punto in cui le superficie di tre fasci toccano una medesima retta, Rend. del Circolo Mat. di Palermo, t. XX, p. 305).

[2]) Aguglia, l. c. p. 321.

daar deze geassocieerd zijn met 15 punten P van l, is de *meetkundige plaats der geassocieerde paren, die in een vlak gelegen zijn, een kromme van den graad vijftien.*

Deze kromme, q^{15}, heeft *drievoudige punten* in de 12 doorgangen der krommen α^4, β^4, γ^4. Is A een dier doorgangen, dan snijdt de bijbehoorende kromme $(A)^4$ het vlak q nog in drie punten, die ieder met A een paar der I^8 vormen.

§ **6**. De zeventallen P'', die geassocieerd zijn met de punten P van een vlak q, liggen op een oppervlak Φ^{23}, dat door q wordt gesneden in de kromme q^{15}, welke de in q gelegen paren P, P' bevat, en in de kromme δ^8 der in q gelegen coïncidenties.

De kromme $(A)^4$, die aan het punt A van α^4 is toegevoegd (§ 1), snijdt q in vier met A geassocieerde punten; dus gaat Φ^{23} viermaal door de basiskrommen α^4, β^4, γ^4. Dit is in overeenstemming met het feit, dat elke doorgang van een basiskromme drievoudig is op q^{15}, enkelvoudig op δ^8.

Op δ^8 liggen 18 coïncidenties, waarvan de dragers tot het vlak behooren; immers, de door een rechte l van q bepaalde kromme δ^{26} (§ 4) heeft l tot achtvoudige snijlijn. Deze 18 coïncidenties liggen in punten van q^{15}; dus raken q^{15} en δ^8 elkaar in 18 punten. Verder hebben zij in de 12 doorgangen der basiskrommen 36 punten gemeen; elk der overige 48 gemeenschappelijke punten behoort, als coïncidentie, tot een groep der I^8, welke nog een punt van q^{15} bevat.

§ **7**. Het vlak q bevat een eindig aantal geassocieerde drietallen. Daar deze op q^{15} moeten liggen, bepalen wij den graad der meetkundige plaats van de zestallen van punten P'', die met de paren P, P' van q^{15} geassocieerd zijn.

Het oppervlak $\mathbf{A}^{32}$ gaat achtmaal door β^4, γ^4, eenmaal door α^4. Daar q^{15} in de 12 doorgangen der basiskrommen drievoudige punten bezit, heeft zij met $\mathbf{A}^{32}$ buiten deze $15 \times 32 - 4 \times 3 - 2 \times 4 \times 3 \times 8 = 276$ punten gemeen; deze vormen 138 paren P, P', die toegevoegd zijn aan 138 punten P'' van α^4. Een oppervlak α^2 snijdt q^{15}, buiten de vier drievoudige punten A, in 9 paren P, P', die ieder 6 op α^2 gelegen punten P'' bepalen. De bedoelde meetkundige plaats heeft dus met α^2 $138 + 6 \times 9 = 192$ punten gemeen, is bijgevolg een kromme q^{96}. Van haar snijpunten met q liggen 48 in de boven aangewezen snijpunten van q^{15} en δ^8; immers deze zijn coïncidenties $P \equiv P''$, waarvan de dragers niet in q liggen. De overige 48 doorgangen van q^{96} zijn blijkbaar tot 16 drietallen der I^8 te brengen. *Een willekeurig vlak bevat dus zestien drietallen geassocieerde punten.*

§ **8**. Als de bundels (a^2),(b^2),(c^2) de rechte g gemeen hebben, dan snijden drie oppervlakken a^2, b^2, c^2 elkaar in *vier* geassocieerde punten; men heeft dan een quadrupelinvolutie van geassocieerde punten.

Een punt A der kromme α^3, die met g de basis van (a^2) vormt, behoort tot ∞^1 quadrupels. Deze liggen op de kubische kromme $(A)^3$, welke de door A gelegde oppervlakken b^2, c^2 gemeen hebben, en worden op $(A)^3$ ingesneden door den bundel (a^2).

Analoog behoort elk punt B der basiskromme β^3 en elk punt C der basiskromme γ^3 tot ∞^1 quadrupels.

Wij bepalen den graad van het oppervlak **A**, waarop de krommen $(A)^3$ gelegen zijn. Daar elk oppervlak b^2 of c^2 vier punten A bevat, worden (b^2) en (c^2) door de punten A gerangschikt in een verwantschap (4,4); dus is **A** een oppervlak van den graad **16**.

In een vlak door g bepalen (b^2) en (c^2) twee waaiers in (4,4), welke de niet op g gelegen doorgangen B, C van β^3, γ^3 tot centra hebben. Dus wordt $\mathbf{A}^{16}$, behalve in g, volgens een kromme van den achtsten graad gesneden, welke in B en C viervoudige punten bezit.

De drietallen van punten, die geassocieerd zijn met de punten van een der basiskrommen, liggen dus op een oppervlak van den graad **16**, *dat achtmaal door g, viermaal door elke der andere twee basiskrommen gaat.*

§ **9**. Ook een punt G van g behoort tot ∞^1 quadrupels. Zal G een snijpunt zijn van drie kubische krommen (a^2b^2), (b^2c^2), (a^2c^2), dan moeten a^2, b^2, c^2 in G hetzelfde raakvlak hebben.

Wij beschouwen nu eerst het oppervlak Φ^4, dat voortgebracht worden door (a^2) en (b^2), als men zorg draagt, dat twee homologe oppervlakken in G hetzelfde raakvlak hebben. Een vlak q door g snijdt deze projectieve bundels volgens twee projectieve waaiers, waarvan de centra in de doorgangen A en B van α^3 en β^3 liggen. Deze brengen een kegelsnede voort, die door G moet gaan, omdat AG en BG met g twee oppervlakken a^2, b^2 bepalen, welke φ in G aanraken. Hieruit volgt, dat g dubbelrechte, G drievoudig punt van Φ^4 is.

Analoog bepalen de bundels (a^2) en (c^2) een tweede monoide ψ^4. De monoiden Φ^4 en ψ^4 hebben de basiskromme α^3 en de viermaal te tellen rechte g gemeen; de restdoorsnede is een kromme van den negenden graad, welke de drietallen der met G geassocieerde punten bevat. De kubische kegels, die de monoiden in G aanraken, hebben buiten g om vijf ribben gemeen; dus is G *vijfvoudig punt* der kromme $(G)^9$. Een vlak door g snijdt Φ^4 en ψ^4 volgens twee kegelsneden, die door G en een punt A gaan; in elk van de overige

twee snijpunten komen drie homologe stralen van drie projectieve waaiers, met centra A, B, C, samen. Hieruit volgt dat g, buiten G om, in twee punten G^* wordt gesneden; elk dier punten vormt met G een paar geassocieerde punten. De op g gelegen paren der I^4 zijn dus in een involutorische verwandtschap (2,2) gerangschikt, en g is drager van vier coïncidenties. Verder volgt hieruit, dat g *zevenvoudige rechte* is van het oppervlak **G** der krommen $(G)^9$; immers elk punt G is vooreerst vijfvoudig op de bijbehoorende $(G)^9$ en ligt verder op twee dergelijke, bij andere punten van g behoorende, krommen.

De kromme $(a^2 b^2)$ welke γ^3 in een van haar punten C snijdt, rust in twee punten G op g; dus ligt C op twee krommen $(G)^9$ en γ^3 is dubbelkromme van **G**. De kromme $(a^2 b^2)$ bevat de beide drietallen van punten, die geassocieerd zijn met de punten G, waarin zij door G wordt gesneden. Zij heeft verder in elk dier steunpunten met het oppervlak **G** zeven punten gemeen, en twee in elk der acht punten, waarin zij op α^3 en op β^3 rust. Wij mogen hieruit besluiten, dat **G** van den graad 12 is. *De punten, welke geassocieerd zijn met de punten der rechte g, liggen dus op een oppervlak van den twaalfden graad, dat zevenmaal door g en tweemaal door elke der basiskrommen gaat.*

Is G een der punten, welke g met α^3 gemeen heeft, dan raakt het vlak door g en de raaklijn t van α^3 in G aan alle oppervlakken a^2, en deze bepalen een I^3 van geassocieerde punten op de kromme $(b^2 c^2)$, die t in G aanraakt. De kegel k^2, welke α^3 uit G projecteert, snijdt elke door G gelegde kromme $(b^2 c^2)$ in een drietal geassocieerde punten; deze liggen dus op de doorsnede van k^2 met de monoïde χ^4, welke alle deze krommen bevat. Voor elk der zes punten, waar g de basiskrommen ontmoet, ontaardt $(G)^9$ derhalve in een kubische kromme en een kromme van den zesden graad.

Een rechte d, die g, α^3, β^3 en γ^3 snijdt, vormt met g de partieele doorsnede van drie oppervlakken a^2, b^2, c^2, die bovendien 2 punten gemeen hebben; deze vormen met elke twee punten van d een groep der I^4.

De transversalen van g, α^3 en β^3 vormen een regelvlak van den zesden graad met vijfvoudige rechte g; immers, de kubische kegels, die α^3 en β^3 uit een punt G van g projecteeren, hebben g tot dubbelribbe, snijden elkaar dus in 5 rechten van het bedoelde regelvlak. Dit heeft met γ^3 op g 10 punten gemeen, dus daarbuiten 8. *Er zijn dus acht transversalen der vier basislijnen, en bijgevolg acht puntenparen, die tot ∞^2 groepen der I^4 behooren.*

De acht rechten d liggen blijkbaar op het oppervlak Δ^8 der coïncidenties; dit heeft g tot *vijfvoudige rechte.*

§ **10.** De bundels (a^2), (b^2) bepalen een bilineaire congruentie van kubische ruimtekrommen ϱ^3. Elke straal m van een waaier (M, μ) is, in het algemeen, koorde van e e n ϱ^3: de meetkundige plaats der punten Q, Q', waar m deze ϱ^3 snijdt, is een kromme $(Q)^4$ met dubbelpunt M. Evenals in § 2 voeren wij als hulpkromme in de meetkundige plaats der punten R, R', welke m nog gemeen heeft met de oppervlakken c^2 die door Q en Q' zijn aangewezen. Het oppervlak c^2 dat door M gaat, snijdt $(Q)^4$, buiten M, in zes punten Q; dus is M zesvoudig punt der kromme (R), zoodat deze den graad acht heeft.

De poolkromme van M ten opzichte van den bundel, dien (c^2) met μ bepaalt, heeft met $(Q)^4$ $4 \times 3 - 2 = 10$ buiten M gelegen punten gemeen, welke tevens op $(R)^8$ zullen liggen. Er zijn dus $4 \times 8 - 2 \times 6 - 10 = 10$ punten tot geassocieerde paren vereenigd. *De puntenparen der involutie I^4 liggen dus op de stralen van een complex van den vijfden graad.*

Op de basisrechte g is elk punt G geassocieerd met twee punten G van g; deze zijn de punten, welke g gemeen heeft met de bij G behoorende kromme $(G)^9$. Dus is g een *singuliere rechte* der I^4; de op haar gelegen puntenparen vormen een involutorische (2,2).

Ook de 27 bisecanten, welke α^3, β^3 en γ^3, twee aan twee genomen, nog gemeen hebben, zijn *singuliere rechten* der I^4. Een gemeenschappelijke koorde van α^3 en β^3 draagt ∞^1 puntenparen, welke door den bundel (c^2) worden ingesneden.

§ **11.** Wij beschouwen nu de meetkundige plaats λ der punten P', die geassocieerd zijn met de punten P van een rechte l. Aan de punten, welke l gemeen heeft met de oppervlakken $\mathbf{A}^{16}$ en $\mathbf{G}^{12}$, zijn achtereenvolgens 16 punten van α^3 en 12 punten van g toegevoegd. Een willekeurig oppervlak a^2 bevat behalve deze 28 punten P' nog de beide drietallen, overeenkomende met de punten P, waarin a^2 door l wordt gesneden. De bedoelde meetkundige plaats is dus een *kromme van den graad* 17.

Daar l acht coïncidenties $P \equiv P'$ bevat, is zij achtvoudige snijlijn der kromme λ^{17}; in een vlak q door l liggen derhalve 9 punten P', die geassocieerd zijn met even zoovele punten P van l. Hieruit volgt: *de in een vlak gelegen geassocieerde paren vormen een kromme van den 9en graad.*

De kromme $(G)^9$, die bij den doorgang G van g behoort, snijdt q in vier punten; dus is G *viervoudig* punt der kromme q^9. Analoog

zijn de 9 doorgangen A_k, B_k, C_k der basiskrommen *dubbelpunten* van q^9.

De kromme δ^8, volgens welke het coïncidenticoppervlak door q wordt gesneden, heeft in G een vijfvoudig punt. Dus hebben q^9 en δ^8, buiten de doorgangen der basislijnen om, $9 \times 8 - 4 \times 5 - 9 \times 2 = 34$ punten gemeen. Hiertoe behooren raakpunten der krommen, afkomstig van coïncidenties der I^4, waarvan de dragers in q liggen.

Om hun aantal te vinden, beschouwen wij de drie bundels van kegelsneden, welke (a^2), (b^2), (c^2) met q gemeen hebben. De poolkrommen van die bundels ten opzichte van een punt P, dat een rechte l doorloopt, vormen drie projectieve bundels (a^3), (b^3), (c^3). De eerste twee brengen een kromme c^5 voort, die G tot dubbelpunt heeft en door de drie op a^3 gelegen basispunten A_k en de dubbelpunten der drie lijnenparen gaat. Door diezelfde punten gaat ook de door (a^3) en (c^3) voortgebrachte kromme b^5. Dus hebben b^5 en c^5 $25 - 4 - 3 - 3 = 15$ punten gemeen, waarin telkens drie kegelsneden elkaar aanraken, dus een coïncidentie van I^4 vormen, waarvan de drager in q ligt.

Dus hebben q^9 en δ^8 vier coïncidenties gemeen, waarvan de dragers het vlak q snijden.

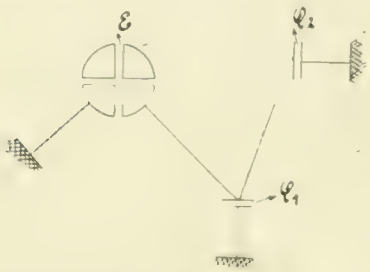
Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 132*f* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. Kamerlingh Onnes en Mevr. A. Beckman. „*Over piëzoelectrische en pyroelectrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof.*

§ 1. *Inleiding.* Daar vele eigenschappen der vaste stoffen bij zeer lage temperaturen door de sterke vermindering van de warmtebeweging zeer vereenvoudigd worden, scheen het wenschelijk ook de piëzo- en pyroelectrische verschijnselen onder deze, voor het verkrijgen van een dieper inzicht waarschijnlijk gunstige, omstandigheden te onderzoeken. Om eene eerste verkenning op dit gebied van proefneming te doen hebben wij den piëzoelectrischen modulus van kwarts loodrecht op de as bij lagere temperaturen onderzocht en zijn daarbij tot de temperatuur van vloeibare waterstof afgedaald.

Verder hebben wij ook de pyroelectrische verschijnselen van kwarts, die Friedel en Curie bij hooge temperaturen onderzocht hebben, bij de temperaturen van vloeibare lucht en van vloeibare waterstof nagegaan.

§ 2. *Meting van de piëzoelectriciteit van kwarts bij lage temperaturen.*

De metingen geschiedden door de electriciteitsontwikkeling van een kwartsplaatje, dat op lage temperaturen werd gebracht, te vergelijken bij die van een dergelijk kristalplaatje, dat op de gewone temperatuur werd gehouden. De ontwikkelde lading werd met behulp van een gevoeligen kwadrant-electrometer gemeten. Beide kwartsplaatjes waren zulke als in de bekende piëzoelectrische toestellen van CURIE gebruikt worden, d.w.z. parallel aan de optische as en met het breede zijstuk loodrecht op een der electrische assen uit het kristal gesneden.



Zij waren 7—8 cm. lang, 2 cm. breed en 0.06 cm. dik. De twee breede zijvlakken waren met tinblad bekleed.[1]) Een der tinbekleedingen werd bij beide kristallen met de aarde verbonden, de beide anderen werden onderling en met een paar quadranten van den electrometer verbonden zooals door bijgaand figuurtje wordt aangeduid. Het andere paar quadranten werd met de aarde verbonden.

Alle verbindingen waren omhuld door messingbuizen, die naar de aarde waren afgeleid. De naald van den electrometer werd op de constante potentiaal van 120 volt gehouden.

Het kwartsplaatje Q_1 was in een metalen, naar de aarde afgeleid, huisje opgehangen en droeg een schaal waarop gewichten geplaatst konden worden om het plaatje uit te rekken. Het andere kwartsplaatje, Q_2, bevond zich in een vacuumglas van DEWAR, het benedeneinde was bevestigd aan een messingdrager, die gesteund werd door het deksel, waarmede het vacuumglas gesloten werd, het boveneinde was met behulp van een messingstang aan den eenen arm van een balans opgehangen, welker andere arm een schaal droeg, die met gewichten belast kon worden. Om, gelijk noodig was, het vacuumglas luchtdicht gesloten te houden en toch een vrije beweging van de verbindingsstang door de kap mogelijk te maken, was het voor deze eerste metingen het eenvoudigste een caoutchoucverbinding met behulp van een buis, die om de stang en om een busje op het deksel sloot, aan te brengen. Zooals wij zien zullen was deze bij de metingen slechts van geringen invloed.

[1]) De tinbekleeding laat in vloeibare zuurstof licht los, hetgeen tot het vormen van blaasjes aanleiding geeft; beter zou natuurlijk zijn een ingebrande platinalaag die verzilverd werd. Daardoor zou men zich ook bevrijden van het brengen van lijm tusschen het bekleedsel en het kwarts.

Binnen het vacuumglas werd het kwartsplaatje en de drager met een messingnet omgeven, dat naar de aarde afgeleid werd.

De metingen geschiedden nu als volgt. Eerst werd het kwartsplaatje Q_1 door een gewicht (500 G.) uitgerekt en de uitslag van den electrometer waargenomen. Dan werd dit kwartsplaatje naar de aarde afgeleid, en nadat de verbinding met de aarde weggenomen was, werd het gewicht weggenomen en de uitslag van den electrometer naar de andere zijde waargenomen. De som van beide uitslagen is evenredig aan de ontwikkelde hoeveelheid electriciteit. Vervolgens werd de op Q_2 ontwikkelde hoeveelheid electriciteit op dezelfde wijze gemeten. Voor en na de metingen werd de electrometer met behulp van een Westonelement geijkt. De gevoeligheid veranderde in 't algemeen zeer weinig.

De isolatie was bij de proeven over 't algemeen goed, zoodat het in den regel niet noodig was eene correctie wegens electriciteitsverlies aan te brengen.

Steeds werden vijf of zeven omkeerpunten bij de slingeringen van de electrometernaald waargenomen. Uit deze kon de eventueele correctie voor onvoldoende isolatie berekend worden.

§ 3. *Uitkomsten.*

I. Beide kwartplaatjes op kamertemperatuur ($T = 290°$ K). De uitslagen waren

						gemiddeld
Q_1	126.7	127.2	127.0	127.6	127.4	127.2
Q_2	163.7	164.0	163.6	163.2	163.3	163.6

een Weston (1.018 Volt) gaf 34.4.

De capaciteit van den electrometer, de verbinding naar Q_1 en Q_1 zelf was ongeveer 150 cm., die van de tweede buis en Q_2 100 cm. Door de afkoeling van Q_2 verandert de capaciteit van het geheel.

II. Q_2 in zuurstof onder 21 cm. druk kokende $T = 78°.5$ K.

			gemiddeld
Q_1	130.6	130.1	130.3
Q_2	165.2	165.7	165.4

een Weston 34.4.

III. Q_2 in kokende waterstof, $T = 20°.3$ K.

				gemiddeld
Q_1	129.6	130.5	130.0	130.0
Q_2	165.4	165.5	165.4	165.4

een Weston 34.4.

IV. Q_2 bij gewone temperatuur, $T = 290°\ K$.

						gemiddeld
Q_1	127.1	127.4	127.1	126.8	127.0	127.0
Q_2	162.5	163.0	162.8	163.1	162.7	162.8

een Weston 34.3.

Om den invloed van de caoutchoucverbinding van de verbindingstang van Q_2 en het deksel van het vacuumglas na te gaan werden nog twee metingen zonder deze bij gewone temperatuur in vloeibare lucht gedaan. Deze gaven

V. Q_2 op gewone temperatuur, $T = 290°\ K$.

						gemiddeld
Q_1	126.2	126.8	127.7	127.5	127.1	127.0
Q^2	167.4	168.1	168.1	167.8	168.3	167.9

een Weston 34.3.

VI. Q_2 op de temperatuur van vloeibare lucht, $T = 80°\ K$.

						gemiddeld
Q_1	129.3	129.6	129.8	129.7	129.9	129.7
Q_2	168.8	169.3	170.1	169.2	169.4	169.4

een Weston 34.3.

Door het indompelen van Q_2 in het bad op lagere temperatuur veranderen dus de uitslagen van beide kwartsplaatjes. De verandering bedroeg

bij meting II	($T = 78°.5$)	$Q_1 + 2.4°/_0$	$Q_2 + 1.1°/_0$
III	20.3	2.2	1.0
VI	80.0	2.1	0.9

de electrische ontwikkeling op Q_2 wordt dus in alle drie gevallen kleiner en bedroeg respectievelijk $1.3°/_0$, $1.2°/_0$, $1.2°/_0$ minder.

De invloed van de caoutchoucverbinding valt binnen de grens der fouten. Bij de absolute metingen veroorzaakt de verbinding een vermindering van $3°/_0$ ongeveer.

Wij mogen dus uit de proeven afleiden, dat het dalen van $290°K$. tot $80°K$ eene vermindering van $1.2°/_0$ in den piëzoëlectrischen modulus ten gevolge heeft. Bij een verdere daling van $80°\ K$ tot $20°\ K$ is de vermindering veel geringer en schijnt zelfs veel minder dan $2°/_{00}$ te bedragen. Het belang van deze uitkomst is misschien vooral, dat de verandering in de piezoelectriciteit door daling tot lage temperatuur voor het grootste deel reeds bij het afdalen tot de temperatuur van vloeibare lucht tot stand blijkt te komen.

§ 4. *Pyroelectriciteit van kwarts.* Gelijk gezegd, werden ook nog eenige proeven over de pyroelectriciteit van kwarts bij de temperatuur van vloeibare zuurstof en vloeibare waterstof gedaan. De druk, waaronder het vloeibaar gemaakte gas om Q_2 verdampt, werd gewijzigd. Door de temperatuurverandering, die er het gevolg van is, ontwikkelt zich op Q_2 eene pyroelectrische lading; de uitslag van den electrometer bedroeg:

voor	90° K	tot	86.5° K	+ 27.5 mm.	of per graad	+ 8.5 mm.	gemiddeld
	86.5 „		82.5	+ 27.0 „	„ „ „	+ 6.5 „	per
	82.5 „		78.5	+ 27.5 „	„ „ „	+ 8.5 „	graad
	78.5 „		90	— 89.0 „	„ „ „	— 7.5 „	7.8 mm.
	20.3° K „		15.2° K	+ 6.5 „	„ „ „	+ 1.4 „	
	15.2 „ „		20.3 „	— 7.8 „	„ „ „	— 1.6 „	1.6
tus-schen	20.3 „	en	15.8 „	± 14.3 (dubbele uitslag)		± 1.7 „	

De uitslag 7.8 mm per graad in het gebied der temperaturen van vloeibare zuurstof,

1.6 mm per graad in het gebied der temperaturen van vloeibare waterstof

heeft bij temperatuursverhooging dezelfde richting als bij eene uitrekking.

Wij merken op dat de ontwikkelde pyroelectriciteit dus nagenoeg evenredig is met de absolute temperatuur.

Gaarne betuigen wij aan den Heer G. Holst, assistent bij het Natuurkundig Laboratorium, onzen dank voor de door hem bij onze proeven verleende hulp.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Med. N°. 132*g* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. Bengt Beckman. „*Metingen over den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof.*"

(Aangeboden in de vergadering van 28 December 1912).

(Mede aangeboden door den Heer H. A. Lorentz).

Bij een vroeger onderzoek [1]) heb ik van een kristal van pyriet uit Gellivare, Malmberget, Zweden in een temperatuurinterval van +100° tot — 193° C. den electrischen weerstand als functie van de temperatuur onderzocht. De weerstand werd goed voorgesteld door de formule

$$W = W_0 e^{at}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Bengt Beckman: Uppsala Univ. Årsskrift 1911. Mat. o. naturvetenskap 1 p. 28.

als $W_0 =$ de weerstand bij 0° C. en $t =$ de temperatuur op de Celsiusschaal. De specifieke weerstand bij 0° C., in Ohm per kubus met ribben van 1 cM. uitgedrukt, was $W_0 = 0{,}00294$; a was gelijk $3{,}53 \times 10^{-7}$.

De metingen geschiedden met de brug van WHEATSTONE. De eindvlakken van het kristal waren electrolytisch verkoperd; de electroden bestonden uit geamalgameerd koperblik. De weerstand was bij 0° C. 0,101 Ω. Ter bepaling van de grootte en de verandering van den overgangsweerstand met de temperatuur werd tusschen de electroden een klein *Cu*-prisma van dezelfde afmetingen als de eindvlakken van het pyrietkristal gezet, en de weerstand van den kortgesloten kristalhouder en van de toeleidingsdraden bij de verschillende temperaturen gemeten.

Ik heb nu de gelegenheid gekregen, de metingen van den weerstand van pyriet in een grooter temperatuurinterval, tot — 258° C., uit te voeren. Deze laatste metingen zijn verricht in het cryogene laboratorium te Leiden. Ik ben daarvoor den directeur van het laboratorium, Prof. H. KAMERLINGH ONNES, grooten dank schuldig.

Bij deze metingen heb ik een andere methode gevolgd, welke de mogelijke fouten wegens overgangsweerstanden geheel elimineert. Het kristal werd tusschen twee *Cu*-electroden ingeklemd; door deze electroden werd de stroom door het kristal gevoerd. Twee andere *Cu*-electroden werden sterk tegen de langere zijde van het kristal aangedrukt. De weerstand werd met behulp van een compensatietoestel gemeten [1]).

TABEL I.

Weerstand van het pyrietkristal als functie van de temperatuur. (Methode: Brug van WHEATSTONE).

t	$\left[\frac{W}{W_0}\right]_{obs.}$	$\left[\frac{W}{W_0}\right]_{calc.}$
+ 100°.9 C.	1.422	1.436
+ 54 .2	1.223	1.215
+ 44 .5	1.180	1.173
— 78 .6	0.726	0.754
— 193	0.508	0·495

[1]) Voor methode en schakelschema zie men H. DIESSELHORST, Zs. f. Instrumentenkunde 26 (1906), p. 182.

TABEL II.

Weerstand van het pyrietkristal als functie van de temperatuur. (Compensatiemethode).

t	$\left[\frac{W}{W_0}\right]_{obs.}$	$\left[\frac{W}{W_0}\right]_{calc.}$
+ 15°.8 C.	1.063	1.058
— 183	0.519	0.520
— 253	0.405	0.404
— 258	0.390	0.396

In tabel I zijn de resultaten der metingen te Upsala in 1911, in tabel II de laatste resultaten van 1912 medegedeeld.

De waarden $\left[\frac{W}{W_0}\right]_{calc}$ zijn berekend uit formule (1), waarin nu

$$a = 3.59 \times 10^{-3}.$$

De resultaten laten zich door deze formule goed voorstellen. De waarden, die bij de laatste waarnemingen voor $\frac{W}{W_0}$ bij lage temperaturen gevonden werden, stemmen beter met de formule overeen dan de vroegere. De resultaten voor $t = -78°.6$ en $-193°$ C. bij deze waarnemingen wijken een weinig af, maar naar verschillende richtingen. De afwijking is hoogstens 4 %, wat met een verschil van hoogstens 0.003 Ω overeenkomt.

De laatste metingen kunnen ook dienen als controle, of bij de vroegere metingen de overgangsweerstanden soms invloed op de uitkomsten gehad hebben. De bovengenoemde afwijkingen zouden door deze foutenbron kunnen veroorzaakt geworden zijn, maar daar zij bij $t = -78°.6$ en $t = -193°$ C. in verschillende richtingen gaan, ligt het meer voor de hand te denken dat deze afwijkingen aan andere fouten moeten toegeschreven worden, b.v. aan veranderingen in het temperatuurbad bij $t = -78°.6$ C. (koolzuursneeuw en aether).

O. Reichenheim [1]) en J. Koenigsberger [2]) hebben pyriet van Val Giuf, Graubünden, onderzocht en een weerstandsminimum bij ongeveer $t = -10°$ C. gevonden. Deze pyriet heeft een specifieken weerstand van 0,0240 bij 0° C., dus een acht maal zoo grooten als de door

[1]) O. Reichenheim, Inaug. Dissert. Freiburg 1911.

[2]) J. Koenigsberger, Jahrbuch der Rad. u. Elektr.

mij onderzochte pyriet, J. KOENIGSBERGER[1]) geeft eene verklaring van dit verschil in geleidbaarheid aan

Mijn pyriet vertoont boven — 258° C. geen weerstandsminimum. De weerstand volgt in het temperatuurinterval van + 100° C. tot 258° C. formule (1), hetgeen ook beteekent, dat

$$\frac{1}{W}\frac{dW}{dt} = const.$$

Het schijnt zeer waarschijnlijk, dat beneden — 258° C. geen minimum bestaat, doch dat de weerstand bij nog lagere temperaturen asymptotisch tot eene grenswaarde nadert, even als bij niet geheel zuiver goud en platina.

A. WESELY[2]) heeft laatstelijk een pyrietkristal uit dezelfde vindplaats, Malmberget, Gellivare, onderzocht. Hij vond een nog kleineren specifieken weerstand $W_0 = 0{,}00247$, en een temperatuurcoefficient 0,00228 in de nabijheid van 0° C.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 133 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: „*Verdere proeven met vloeibaar helium. H. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz. VII. Het spanningsverschil noodig voor het stroomen der electriciteit door kwik beneden* 4°,19 *K.*"

§. 1. *Moeilijkheden, die het onderzoek naar de galvanische verschijnselen bij kwik beneden* 4°,19 *K medebracht.* In de vorige Mededeeling (N°. 124c van Nov. 1911) werd vermeld, dat zich bijzondere verschijnselen voordeden wanneer — gelijk geschiedde om bij elke temperatuur beneden 4°,19 *K.* een bovenste grens voor een mogelijke restwaarde van den nul schijnenden weerstand vast te stellen — door een beneden deze temperatuur afgekoelden kwikdraad een electrische stroom van groote dichtheid werd gezonden. Eerst na verscheidene herhalingen van de proeven met verschillende kwikdraden, die met bijzondere, telkens met het oog op het uitsluiten van mogelijke storingen gekozen, toeleidingsdraden voorzien waren, gelukte het een overzicht van deze verschijnselen te verkrijgen. Zij bestaan in hoofdzaak hierin, dat bij elke temperatuur beneden 4°,18 K. voor een, in een glazen capillair opgesloten, kwikdraad een *drempelwaarde* der stroomdichtheid kan worden aangegeven in dier voege, dat het overschrijden daarvan den aard der verschijnselen verandert. Bij zwakkere stroomdichtheden dan deze drempelwaarde gaat de electriciteit

[1]) J. KOENINGSBERGER, Phys. Zeitschr. 13, p. 282, 1912

[2]) A. WESELY, Phys. Zeitschr. 14, p. 78, 1913.

over zonder dat daarvoor merkbaar potentiaalverschil aan de uiteinden van den draad noodig is. Deze schijnt dus zonder weerstand, en voor den restweerstand, dien hij mogelijk nog zou kunnen hebben, kan een bovenste grens worden aangegeven, bepaald door het kleinste bij de proeven nog vast te stellen potentiaalverschil (hier $0{,}03 \,.\, 10^{-6}$ V. en de drempelwaarde van de stroomsterkte. Bij lagere temperatuur wordt de drempelwaarde hooger en kan dus de bovenste grens voor den mogelijken restweerstand verder worden teruggeschoven. Zoodra de stroomdichtheid boven hare *drempelwaarde* klimt, treedt een met de stroomsterkte *versneld aangroeiend potentiaalverschil* op, dat aanvankelijk ruw weg evenredig met het kwadraat van de overwaarde der stroomsterkte boven de zooeven genoemde aanvangswaarde scheen, maar inderdaad bij grootere overwaarden nog veel sneller toeneemt.

Het is gebleken dat die spanningsverschijnselen het gevolg zijn van eene verwarming van den geleider. Of deze verwarming (zie § 4), zooals een oogenblik door mij in verband met verschillende theoretische voorstellingen het waarschijnlijkst geacht werd, met eigenaardigheden in de beweging der electriciteit door draden van kwik, als dit metaal zijn buitengewoon groot geleidingsvermogen bij lagere heliumtemperaturen heeft aangenomen, in verband staat, dan wel met de gewone voorstellingen van weerstand en temperatuursverhooging van een doorstroomden draad kan worden verklaard, — zij het dan ook met invoering van buitengewone getalwaarden voor de grootheden, die het vraagstuk beheerschen, — moet nog worden uitgemaakt. Een nader onderzoek daarnaar met kwik te verrichten, zou in de richtingen die voor de hand lagen (o.a. afkoeling van den weerstand zelf met vloeibaar helium), daar men de hiervoor noodige kwikweerstanden niet meer door eene betrekkelijk zoo eenvoudige bewerking, als het bevriezen van kwik in glazen capillairen, zou kunnen vervaardigen, groote moeilijkheden opleveren, zoodat daarvan vooreerst werd afgezien. Toen het mij bleek (Dec. 1912) dat, gelijk in een volgende Mededeeling zal worden uiteengezet ook tin en lood dergelijke eigenschappen als kwik vertoonen, werd het onderzoek met deze beide metalen voortgezet. Zoo kunnen dus de proeven met kwik, welke hier worden medegedeeld, als eene eerste afgesloten serie worden beschouwd.

Verschillende redenen werkten samen om ook reeds het onderzoek met in glazen capillairen opgesloten kwikdraden te bemoeilijken. Een dag van proefneming met vloeibaar helium eischt veel voorbereiding en gaf toen de hier behandelde proeven verricht werden en de laatste verbeteringen in de heliumcirculatie nog niet waren

aangebracht, slechts weinige uren gelegenheid tot de beoogde proeven. Om dan nauwkeurige metingen met het vloeibare helium te kunnen verrichten moet men vooraf een programma opgemaakt hebben, dat op den dag der proefneming juist als vastgesteld, vlug moet worden afgewerkt. Wijziging der proeven naar aanleiding van hetgeen men opmerkte moet meestal tot een volgenden dag, waarop weder vloeibaar helium beschikbaar was, worden uitgesteld. Allicht was dan door tegenspoed bij het veel zorg en kunstvaardigheid eischende inrichten van de weerstanden, de heliumtoestel voor andere proeven in gebruik genomen. En wanneer dan eindelijk tot de proef kon worden overgegaan bezweek soms (zie bijv. § 3) de weerstand doordat bij het bevriezen de fijne kwikdraad in een der capillairen zich scheidde, en was alle voorbereiding verloren werk. Het opsporen en elimineeren van de reden van onverwachte en misleidende storingen heeft onder deze omstandigheden een langen tijd in beslag genomen.

§. 2. *Bevestiging van het sprongsgewijze verdwijnen van den weerstand bij* 4°.19 *K en eerste waarnemingen omtrent de spanningsverschijnselen bij lagere temperatuur.* De eerste proeven, die de te behandelen verschijnselen aantoonden, werden in October 1911 verricht met den in de vorige Mededeeling (N°. 124*c*) beschreven weerstand.

a. Laten wij, voor ze te behandelen, eerst even stilstaan bij de metingen, die met dezen weerstand, bij 4°,23 *K* verricht werden, en wat deze betreft nog iets aan de vorige mededeelingen toevoegen. [1]) Bij de metingen, die wij thans beschouwen, kon van de aanwezigheid van Hg_5 partij getrokken worden [2]) om de twee deelen tusschen Hg_1 en Hg_3 en Hg_5 en Hg_4 afzonderlijk en vervolgens beide achter elkaar te meten. Gevonden werd $Hg_1 Hg_5 = 0{,}0518\ \Omega$, $Hg_5 Hg_4 = 0{,}0617\ \Omega$, samen 0,1135 Ω. Dit gaf een toen nog gewenschte contrôle op de bepaling van beide achter elkaar $Hg_1 Hg_4 = 0{,}1142\ \Omega$ [3]). Deze waarden,

[1]) Voor het overzicht der waarnemingen omtrent kwik bij de laagste temperaturen in drie figuurtjes met opklimmende schaal zij verwezen op Rapport du Comité Solvay, Nov. 1911, fig. 11, 12 en 13 (waarbij te lezen 13 voor 12 en 12 voor 13).

[2]) De metingen met het oog waarop de buis Hg_5 (zie de Plaat I bij Med. N°. 124*c*) was aangebracht, werden toen niet verricht, zij zijn tot een latere gelegenheid uitgesteld (Zie § 5). Zij zouden de afhankelijkheid van de doorsnede laten beoordeelen.

[3]) De weerstand bij het kookpunt van waterstof bedroeg 3,27 Ω. Op het verschil der verhouding van de waarden bij 273° *K* en 20° *K* met die bij vroegere bepalingen, hetwelk hier niet ter zake doet en dat het gevolg is van een op verschillende wijze bevriezen van het kwik, zal een nadere mededeeling betrekking hebben. Bij de proeven in de volgende §§ werden telkens weder dergelijke verschillen gevonden.

Vermeld zij hier tevens nog, dat het glas bij alle temperaturen op isolatie werd

in aanmerking nemende, dat zij behooren bij ongeveer 65 Ω (voor vast kwik bij 0° C. uitgerekend), stemmen vrij wel overeen met wat in de proeven van Mei 1911 Med. N°. 122*b* Juli 1911 werd gevonden, n.l. dat een weerstand van ongeveer 40 Ω (voor vast kwik bij 0° C. uitgerekend) tot 0,084 Ω werd bij 4°.3 *K*.

β. Bij die proeven was tevens uit eene meting bij eene stroomsterkte van 3 en eene andere van 6 milliampère, die binnen de grenzen der nauwkeurigheid dezelfde uitkomst (0,0837 bij 3 en 0,0842 bij 6 m.A. gaven, besloten tot de geldigheid van de wet van Ohm zoolang men boven het punt blijft, waar de nagenoeg sprongsgewijze verdwijning van den weerstand begint, over welke de vorige Mededeeling handelde. Omtrent deze proeven van Med. N°. 122*b* Juli 1911 zij nog opgemerkt, dat zij waren verricht met een weerstand van andere inrichting als die bij de proeven van October 1911 diende, nl. die, welke als Ω_{Hg} op de plaat in Med. no. 123 voorkomt (van 40 Ω. ongeveer, berekend voor vast kwik bij 0° C.). Op en neergaande nauwe buizen waren door uitzettingshoofdjes (eveneens als op de Plaat van Med. no. 124*b*) vereenigd en aan toeleidingsdraden van platina verbonden door middel van naar beneden gekeerde [1]) vorkvormige verwijdingen, die op de Plaat van Med. no 123 (waar de weerstand in den cryostaat is afgebeeld) bij vergrooting duidelijk te zien zijn.

γ. Keeren wij, na deze uitweiding over de verandering van den weerstand bij het afkoelen van af de gewone temperatuur tot het

onderzocht; alsook, dat wanneer een potentiaal der uiteinden gelijk nul werd gevonden, telkens geconstateerd werd, dat de weerstand van den stroomkring, waarin de galvanometer, die het verdwijnen van de spanning aanwees, was opgenomen niet merkbaar was veranderd.

[1]) Bij de weerstanden, die voor de eerste proeven met kwik gediend hebben, waren de beide platinatoeleidingsdraden aan elk der uiteinden eenvoudig op twee verschillende plaatsen ingesmolten in de verwijding van de weerstandsbuis aan het uiteinde (tevens uitzettingshoofdje). Deze verwijding werd bij den weerstand op Plaat Med. No. 123 volgens een denkbeeld van den Heer G. Holst, om het doordringen van door verhitting (wanneer het kwik niet in het luchtledige in de buisjes gegoten kon worden en het dus in de buisjes moet worden uitgekookt om deze later inwendig aan het luchtledige bloot te kunnen stellen zonder vrees dat het kwik dan gescheiden wordt) bij de insmeltplaatsen mogelijk gevormd platina amalgaam naar den stroombaan zooveel mogelijk te voorkomen, vorkvormig verdeeld en de takken van de vorkjes met de insmeltplaatsen naar beneden gekeerd. Op dergelijke wijze kunnen in het algemeen kwiktoeleidingsdraden door platina toeleidingsdraden vervangen worden, zonder dat dit bij de attakking voor den weerstand in de stroombaan bezwaar oplevert. Door vergelijking met proeven met kwikdraadtoeleiding was gebleken, dat de contacten kwik-platina in de spanningsdraden mogen worden toegelaten.

kookpunt van helium, terug tot de proeven bij de temperaturen in en beneden het gebied van den weerstandsval, die zooals in den aanvang van deze § werd gezegd, verricht zijn met den kwikweerstand met toeleidingsdraden van kwik, en in § 3 en fig. 1 van de vorige Mededeeling (Zitt. Versl. Dec. 1911) over den weerstand bij heliumtemperaturen (proeven van October 1911) zijn behandeld.

Bij 4°,20 K bevinden wij ons nog juist in het hoogere gebied van de nagenoeg sprongsgewijze verandering. In het geval, dat wij nu gaan beschouwen was zij reeds bijna geheel tot stand gekomen. Met een stroom van 7.1 milliampère duurde het een geruimen tijd voor de toestand stabiel werd. Toen dit het geval geworden was, werd voor den weerstand van $Hg_1 Hg_4$ gevonden 0.000746 Ω. [1])

Bij verdere afkoeling van het kwik tot 4.°19[5] K. werd met dezelfde stroomsterkte nog slechts $Hg_1 Hg_4 < 1.4.10^{-5}$ Ω gevonden.

d. Bij 4.°19 K komen wij in het lagere deel van het gebied waarover deze mededeeling in het bijzonder handelt. De stroomsterkte moest tot 14 milliampère worden opgevoerd om een spanningsverschil aan de uiteinden van den weerstand merkbaar te maken, doch het bleef dan twijfelachtig; het werd duidelijk bij eene stroomsterkte van 0.02 ampere en bedroeg toen $2.5.10^{-6}$ V. Bij 0.023 amp. werd het 5.10^{-6} V. en bij 0.0288 amp. 16.10^{-6} V.

Werd de kwikdraad afgekoeld door helium, dat bij 40 cm. kwikdruk verdampte, dus bij 3.65° K, ongeveer, dan was bij een stroomsterkte van 0.49 amp. nog geen potentiaalverschil der uiteinden te bemerken, de stroom moest tot de drempelwaarde 0.72 ampère worden opgevoerd om het spanningsverschil te doen verschijnen.

e. De bovenste grens van de waarde, die de nul schijnende rest weerstand kan hebben, is dus door de toepassing van sterkere stroomen weder belangrijk gedaald en wel in dit geval (3°.65 K) tot op 10^{-9} van den weerstand bij 0° C. (voor vast kwik berekend) teruggebracht, terwijl hij in Med. N°. 122*b* Juni 1911 bij 3° K. nog slechts $< 10^{-7}$ kon worden gesteld.

§ 2. *Optreden van dezelfde spanningsverschijnselen bij een gewijzigde inrichting van de proef.* Het optreden van de bijzondere spanningsverschijnselen onmiddelijk boven de drempelwaarde van de stroomsterkte, deed de vraag rijzen of de zooeven bepaalde grens nog niet lager zou blijken te moeten worden gesteld, wanneer het gelukte de storingen te vermijden, die mogelijker wijze nog bestonden en

[1]) Hier en in het volgende wordt herhaaldelijk van weerstand gesproken, zonder daaraan reeds vooraf eene andere beteekenis te willen geven dan: berekend met de wet van OHM uit de stroomsterkte en het waargenomen spanningsverschil.

o.a. dan ook in de genoemde spanningsverschijnselen tot uiting kwamen. Het lag voor de hand in de eerste plaats de mogelijkheid uit te sluiten, dat bij groote stroomdichtheden, warmte, ontwikkeld op plaatsen in den keten van den hoofdstroom, waar de temperatuur hooger is, naar den gemeten weerstand doordrong. Daardoor zou immers, van de beide einden uit, de draad over een deel zijner lengte boven de sprongtemperatuur wordt gebracht, wat terstond het optreden van betrekkelijk groote spanningen ten gevolge zou hebben. Vooral werd hierbij natuurlijk aan JOULE'sche warmte gedacht. Immers PELTIER warmte, vroeger (Med. n°. 124*c*) wel opgemerkt, maar voorloopig aan bijmengselen bij het kwik in de beenen toegeschreven en alleen in de nabijheid van den overgang vast-vloeibaar aanwezig ondersteld, was naar ik meende zooveel mogelijk uitgesloten, doordat de geheele stroomvertakking bij de zeer lage temperaturen van zuiver vast kwik was. Nu is deze meening mogelijk onjuist omdat, of door spanningen tengevolge van verschil in uitzetting met het glas, en die vrij groot schijnen te kunnen worden daar het kwik aan het glas hecht, of door aanraking van kristallen van verschillenden aard (of grootte), ook bij het zuiverste kwik misschien belangrijke thermokrachten kunnen optreden. Maar dan hebben zij hun zetel blijkens de vroegere proeven toch op plaatsen boven de temperatuur van vloeibare lucht en PELTIER warmte op die plaatsen behoeft niet gevreesd te worden. Om storingen van den bedoelden aard te ontgaan, werd de proef herhaald met weerstanden van een zoodanig gewijzigden vorm dat de toeleiding van welke warmte ook,

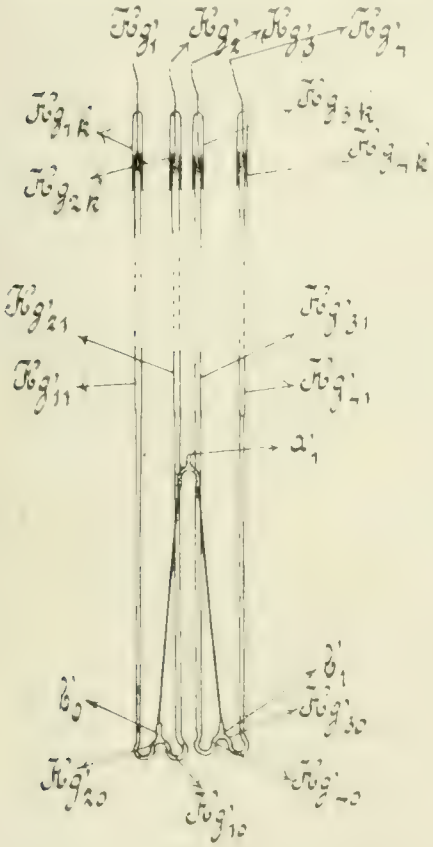


Fig. 1.

van plaatsen waar eene hoogere temperatuur in den toestel heerschte, zeer bemoeilijkt werd. Bijgaande figuur, die vergeleken dient te worden met fig. 1 en 2 op de Plaat bij de vorige Mededeeling, geeft den gekozen vorm aan. De kwikdraden, die den stroom af en aan voeren, loopen eerst door het vloeibare helium naar beneden voor

zij in de verwijde vertakkingsstukken van den weerstand uitkomen. De spanningsdraden evenzoo [1]). Dicht bij den vloeistofspiegel kunnen de toeleidingsdraden wegens de lage temperatuur dun zijn. Er waren twee weerstanden van hetzelfde model in den cryostaat, de eene van 50 Ω de andere van 130 Ω, de doorsneden van de buisjes waren ongeveer 0,004 mm² en 0,0015 mm². Zij waren bestemd om den invloed van de doorsnede der buisjes op het onderzochte verschijnsel na te gaan, en vooral de vervaardiging van het nauwste had groote moeite opgeleverd. Bij de proefneming bezweek het echter, zoodat de vraag omtrent den invloed van de doorsnede eerst weder later (zie § 5) kon worden opgelost. De proeven van belang voor het thans behandelde werden in Dec. 1911 met de kleinste der beide weerstanden verricht, de doorsnede van het nauwe weerstandsbuisje was hierbij een weinig kleiner dan de gemiddelde bij den weerstand, die voor de proeven van Med. N°. 124*c* heeft gediend.

In hoofdzaak werden dezelfde uitkomsten als bij de vorige metingen verkregen. Niettegenstaande aan de distillatie van het kwik met behulp van vloeibare lucht [2]) opnieuw groote zorg was besteed, gaven de kwikbeenen, gelijk zooeven opgemerkt werd, ook nu weder aanzienlijke thermokrachten; de beenen met de geringste thermo-

[1]) Overeenkomstige deelen zijn met dezelfde letters, gewijzigde door bijvoeging van een accent aangeduid. Eene kleine wijziging was verder gebracht in de contacten aan de bovenéinden, de 4 toeleidingsbuizen werden eenvoudig opengelaten (waardoor het gemakkelijk was onder het bevriezen van den weerstand het wegens de daarbij optredende contractie voor aanvulling noodige kwik bij te vullen) en over de uiteinden werden klokvormige buisjes *Hgk* gestulpt, waarin de platinadraden *Hg'*, enz. gesmolten zijn, die den weerstand met de stroombronnen en de meettoestellen verbinden. Platina amalgaam (verg. noot 1, p. 1287) is hier niet te vreezen, zoodat de complicatie der omgekeerde vorkjes hier dus overbodig was.

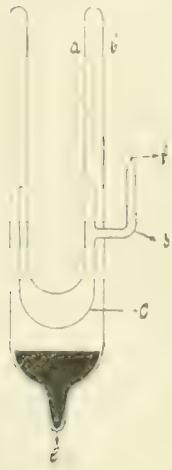


Fig. 2.

Over voorzorgen, als beschermen van contactplaatzen tegen temperatuurverandering, en andere, die betrekking hebben op de bijzondere omstandigheden waaronder deze weerstandsmetingen uitgevoerd werden, behoeft hier niet uitgeweid te worden.

[2]) Bij de distillatie werd het kwik op niet meer dan 65° à 70° C. verwarmd, terwijl de afkoeling met vloeibare lucht geschiedde. Om niet al te lang op het verkrijgen van een voldoenden voorraad te moeten wachten, was het in fig. 2 op $^1/_3$ van de ware grootte afgebeelde toestelletje vervaardigd. Het kwik wordt in het dubbelwandige glas *a b* met opvangbekertje *c* gebracht, dat beneden bij *e* afgesmolten wordt. Het wordt onder verwarming van kwik langs *d* luchtledig gepompt en dan bij *f* afgesmolten. Het benedenste deel wordt in warm water gedompeld; in de holte *a* wordt vloeibare lucht geschonken. In 3 uur gaat circa 2 cm³ over; het in *c* gecondenseerde kwik wordt later bij *f* uitgegoten.

krachten werden als spanningsdraden gekozen [1]). Er was eene aanduiding, dat de weerstand van het kwik in nauwere buisjes iets minder daalt dan in wijdere, wanneer de buisjes tot op 4°,25 K (kookpunt van helium) worden afgekoeld. Ook wierpen de nieuwe proeven de vraag op of soms de nagenoeg sprongsgewijze verandering in nauwe buisjes bij iets andere temperatuur van het bad dan bij de wijdere gevonden wordt. Maar dit alles betreft bijzonderheden waarvan het zich laat aanzien, dat zij door verschillen in de kristallisatie en in de verwarmingen door den stroom kunnen worden verklaard.

Dat de nagenoeg sprongsgewijze verandering bij 4,°21 K. begint

TABEL I.

Potentiaalverschil van de uiteinden van doorstroomde kwikdraden

Temperatuur	Stroomdichtheid in ampères per mm²		Potentiaalverschil in microvolts	
	October 1911	December 1911	October 1911 $l = 7 \times 20$ cm	December 1911 $l = 20$ cm
	0.49 × 190		0	
		0.510 × 260		0
	0.56		0	
3°.65 K		0.665		0.5
	0.72		7 × 1.14	
		0.890		4.7
		1.10		12.7
	0.010		0	0
	0.014		7 × 0,017	
		0.016		0.4
4°.19 K	0.020		7 × 0.36	
	0.023		7 × 0.71	
		0.024		4.7
	0.028		7 × 2,3	

[1]) Zij bedroegen dan slechts 12 microvolt, welke gecompenseerd werden. De zetel dezer krachten (tot 340 microvolt) is voornamelijk in het deel boven waterstoftemperatuur te zoeken.

en binnen 0,°02 daling afloopt werd bij den weerstand van ongeveer 50 Ω (voor vloeibaar kwik bij 0° C. uitgerekend) ook weder bevestigd gevonden.

Omtrent het verschijnsel, waarop het onderzoek ditmaal (December 1911) voornamelijk gericht was, werden uitkomsten verkregen, die met de vorige (October 1911) vrij wel overeen te brengen zijn in de onderstelling, dat de oorzaak van het verschijnsel in den weerstand zelf te zoeken is, wanneer men daarbij nog — gelijk voor de hand ligt — aanneemt, dat de potentiaalverschillen aangroeien met de stroomdichtheid en bij achter elkaar geschakelde geleiders gelijk zijn aan de som van de potentiaalverschillen in elk dier geleiders. Dit blijkt uit de tabel, waarin beide waarnemingsreeksen vereenigd zijn, en geldt zoowel voor de minimumwaarde van den stroom bij welke het potentiaal verschil zich vertoont, als voor de grootte van dit potentiaalverschil bij eene bepaalde overwaarde van stroomsterkte en een bepaalde temperatuur.

Men heeft nl. in aanmerking te nemen, dat de vorige weerstand bestond uit 7 U-vormige, niet geheel gelijke buisjes van gemiddeld 37 Ω en de nu gebruikte uit een U-vormig buisje van 50 Ω, terwijl de lengten der buisjes niet veel verschilden. Het optreden van het potentiaal verschil was dus, in onze onderstelling, bij den laatsten bij iets kleinere stroomsterkte te verwachten dan bij de eersten; daarentegen was het, wegens de grootere lengte, die echter voor een deel opgewogen wordt door een grootere doorsnede, te verwachten, dat bij de Octoberproeven het potentiaalverschil bij dezelfde temperatuur en stroomdichtheid eenige — doch niet 7 - malen grooter zou zijn.

§ 4. *Vragen tot welke de proeven aanleiding geven.* De gegevens ontbraken om na te gaan of de gebruikte weerstanden inderdaad, wat de gelegenheid betreft om warmte in 't bijzonder ook JOULE-warmte van elders door warmtegeleiding te ontvangen zoozeer verschilden, als gemeend werd. Het mocht echter al zeer toevallig geacht worden, dat deze warmtetoeleiding in samenwerking met andere oorzaken tot eene zoo groote overeenstemming der waargenomen verschijnselen had geleid.

Veeleer scheen het gerechtvaardigd de verklaring van het verschijnsel niet langer in storingen, maar in het ontstaan van een weerstand in den doorstroomden draad zelf, tusschen de punten waar de spanning gemeten werd, te zoeken.

Waar eene zoo merkwaardige verandering in den toestand van het kwik plaats grijpt als door het verdwijnen van den gewonen weer-

stand wordt aangegeven, deed het optreden van een van de temperatuur afhankelijke drempelwaarde van de stroomsterkte natuurlijk de vraag rijzen of men hier soms te doen heeft met eene afwijking van de wet van OHM voor kwik beneden 4°.19 K. De electronentheorie, aangevuld met de in Med. n° 119 opgestelde hypothese dat de weerstand door vibratoren van PLANCK teweeggebracht wordt[1]) en met de meer bijzondere onderstelling, dat de vrije electronen zoolang zij niet met vibratoren in botsing komen onbelemmerd door de atomen gaan, en aan de oppervlakte van den draad volkomen veerkrachtig teruggekaatst worden, wijst wel op oorzaken, die in die richting zouden kunnen werken. De lengte van den weg, die de vrije electronen tusschen twee botsingen waarbij zij energie afstaan, afleggen zou beneden 4°.19 K. vergelijkbaar kunnen worden met de afmetingen van den geleider (verg. Med. N°. 119 Febr. 1911 § 3 laatste noot); de snelheid, die zij in den electrischen stroom aannemen, is misschien niet meer te verwaarloozen tegen de snelheid der warmtebeweging; zij zou voor een bepaalde stroomdichtheid bij elke temperatuur juist voldoende kunnen worden om de vibratoren, die anders beneden 4°.19 K. in rust blijven, in beweging te brengen[2]). Bij inachtneming van dit alles mag men het niet meer van zelfsprekend achten, dat ook beneden 4°.19 K. de wet van OHM nog zal gelden, en zal een nader onderzoek daaromtrent dus zelfs van belang zijn, zoo er enkel door aangetoond wordt, dat dit werkelijk het geval is.

Zoolang niet experimenteel het tegendeel blijkt, zullen wij echter, in allen geval bij het zooveel mogelijk terugbrengen der verschijnselen tot bekende, aan deze wet moeten vasthouden. En onvereenigbaar met de wet van OHM schenen de verkregen uitkomsten nog niet.

Al dadelijk deden zich verschillende mogelijkheden voor. Er kan een uiterst kleine, over den geheelen draad regelmatig verdeelde restweerstand overblijven, die of wel aan het zuivere metaal als zoodanig eigen is, of het gevolg is van eene gelijkmatige verdeeling door het metaal van een bijmengsel (mengkristallen). Het zou echter ook kunnen zijn, dat het zuivere metaal in den bijzonderen toestand, waarin

[1]) Op de nieuwe belangrijke theorie van WIEN hoop ik in een latere mededeeling terug te komen.

[2]) Bij zoo groote stroomdichtheden als bij enkele proeven (zie § 7) bereikt werden, (zij gingen tot 1000 Amp per mM²), rijst de vraag of misschien zelfs de verandering van den weerstand van den geleider door het eigen magnetisch veld van den stroom door den geleider in aanmerking zou komen, daar immers het geval zich zou kunnen voordoen, dat de weerstand door het magnetisch veld voor kwik in dezen toestand veel grooter werd, evenals bij bij sommige stoffen met de temperatuur verandert.

het beneden 4°.19 K. overgaat, en waarin de atomen misschien met elkaar één geheel vormen, in 't geheel geen weerstand meer heeft, maar dat ergens in den draad door een of andere eigenaardigheid eene doorsnede bij groote stroomdichtheid voldoende verwarmd wordt om de temperatuur van den draad plaatselijk tot het sprongpunt op te voeren, waardoor op die plaats gewone weerstand ontstaat, die, als de stroomsterkte nog verder toeneemt, tot een versnelde temperatuurverhooging aanleiding geeft.

§ 5. *Nader onderzoek van de spanningsverschijnselen in 't bijzonder bij temperaturen weinig beneden het sprongpunt.* In de eerste plaats werd het in allen geval wenschelijk geacht na te gaan welken invloed de dikte van den draad had op de temperatuur, waarbij de weerstandsval zich vertoont en op het meerdere of mindere plotselinge van de wijze waarop de weerstand verdwijnt.

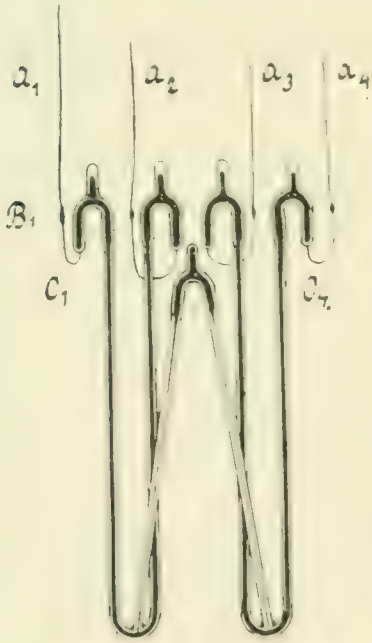


Fig. 3.

De weerstandstoestelletjes, met welke de proeven (Januari '12), die dit beoogden, verricht werden, verschilden van die van December '11 alleen daarin, dat in de twee paren kwikdraden, die in elk der toestelletjes voor de meting van den weerstand van den te onderzoeken kwikdraad dienen, (twee stroomtoeleidings en twee spanningsdraden) de stukken, die boven helium temperatuur kwamen vervangen werden door koperdraden, en wel doordat de kwikbeenen afgesneden en toegesmolten werden en in de toegesmolten einden, evenals bij de weerstanden van October '11 platinadraden ingesmolten waren, die wederom aan koperen toeleidingsdraden, verbonden [1]) werden. Al deze contactplaatsen waren bij de proeven onder het vloeibare helium gedompeld, vergelijk fig. 3. Het vervangen der toeleidingsdraden van kwik door zulke van koper geschiedde, nu het

[1]) De toeleidingsdraden werden betrekkelijk dun gehouden om te voorkomen dat het vloeibare helium door toegeleide warmte te snel zou verdampen. Behalve de warmtegeleiding van boven af werd ook nog de opname van stralende warmte door het metaal in den doorzichtigen toestel tegengegaan. Later toen de verschillende omstandigheden beter konden worden overzien, werden toeleidingsdraden geconstrueerd, die een sterken stroom kunnen voeren zonder veel verdamping te geven.

voldoende gebleken was, dat de aard der toeleidingsdraden weinig invloed op de verschijnselen had, om bevrijd te worden van de hinderlijke thermostroomen in de spanningsdraden, wanneer deze van den eigenlijken weerstand, die in vloeibaar helium gedompeld wordt, af tot daar waar de gewone temperatuur heerscht, van kwik waren, en wel werden alle vier vervangen om vrij te zijn in de keuze van het paar draden, dat men als spanningsdraden of als stroomtoeleidingsdraden wilde gebruiken. De thermokrachten bedroegen dan ook slechts ongeveer 10 microvolt.

De bedoelde proeven van Januari 1912 werden verricht met twee kwikdraden, de een met een weerstand van nagenoeg 50 Ω, de andere met een van nagenoeg 130 Ω. Deze weerstanden werden opgenomen in een stroomketen met een milliamperemeter, die geshunt kon worden en op elk van beide in nevensluiting een der klossen van een differentiaalgalvanometer geplaatst. Door telkens slechts van één klos gebruik te maken kon de weerstand van elk der kwikdraden afzonderlijk bepaald worden, door beide klossen in tegengestelden zin in te schakelen de verandering der verhouding van beide met de temperatuur, zoolang die verandering klein was, worden nagegaan.

De verhouding

$$\left(\frac{W_{130}}{W_{50}}\right)_{T=290^\circ} = \frac{128,4}{50,4} = 2\,55$$

werd bij afkoeling tot het kookpunt van helium

$$\left(\frac{W_{130}}{W_{50}}\right)_{T=4^\circ,25} = \frac{0,0542}{0,0249} = 2,18;$$

Zij was gewijzigd, even als vroeger ook reeds gevonden was en door het in beide buisjes op iets verschillende wijze bevriezen van het kwik gereedelijk kan worden verklaard.

Bij verandering van stroomsterkte werd bij $4,^\circ25 K$ gevonden:

Stroom in Amp.	W_{130}	W_{50}
0,006	0,0545	0,0251
0,010		$0,0250^5$
0,016		0,0249
0,030	0,0549	0,0260 [1]

[1]) Wat de afwijking bij 0,03 amp. van W_{50} betreft, uit de vergelijking van de verhouding der weerstanden bij $T = 290^\circ K$ en $T = 4^\circ,25 K$ bij beide weerstanden mag misschien worden afgeleid, dat er een dunnere plaats in de draad W_{50} zich bevindt, waardoor daarin plaatselijk bij temperaturen boven het sprongpunt een grootere verwarming plaats heeft dan volgens de gemiddelde doorsnede te verwachten is.

Tot stroomen van 0,03 Amp. wordt dus nader bevestigd, dat er geen aanleiding bestaat om afwijking van de wet van OHM boven het sprongpunt aan te nemen.

Bij daling in temperatuur van af het kookpunt tot het punt, waar het verdwijnen van den weerstand begint, bleef volgens de waarnemingen met den differentiaalgalvanometer deze verhouding onveranderd, van daar af bleek de weerstand waarin de stroomdichtheid het kleinste was, het snelst te verdwijnen,

Ofschoon de weerstand van den draad bij deze proeven geleidelijk verdwijnt, maakt de wijze waarop dit geschiedt toch wel den indruk, dat de weerstandsverandering van het kwik met de tempe-

TABEL II.

Weerstand van doorstroomde kwikdraden in de nabijheid van 4°.2 *K*.

T	3.7 amp./mm² W_{130}	1.6 amp./mm² W_{51}
4°.24 *K*	0.0532	0.0244[5]
4 .22	459	182
216	314	0.0069
214	264	34
213	190	13
210	128	0.0003
207	9.0087	1
205	50	1
201	46	0.0000
196	21	0.0000
190	0.0005	0.0000
180	0.0000	0.0000

ratuur sprongsgewijze plaats grijpt, en het geleidelijk verdwijnen van de spanning het gevolg daarvan is, dat de draad slechts geleidelijk over zijne geheele lengte tot beneden het sprongpunt wordt afgekoeld en alleen het deel, dat beneden deze temperatuur is gekomen, zijn weerstand verliest.

Weder werd bevestigd, dat bij temperaturen beneden die van de sprongsgewijze verandering tot zeer hooge stroomdichtheden geen

TABEL III

Potentiaalverschillen aan de uiteinden van doorstroomde kwikdraden. $l = 20$ cm.
$\pi r^2 = 0{,}0016$ mm² voor w_{130}
$= 0{,}004$ „ „ w_{50}

Temp.	Stroomdichtheid in amp. per mm².		Potentiaalverschil in microvolts	
	w_{130}	w_{50}	w_{130}	w_{50}
3°.6K	375	160	0	0
	490		0.27	
	500		2.12	
	625	260	12.9	0

weerstand gevonden wordt. Ter vergelijking met Tabel I kan dienen Tab. III. Bij W_{130} had de stroomdichtheid zich tot 400 ampère per m.m² op laten voeren zonder dat er iets van weerstand te bespeuren was. De bovenste grens voor den weerstand is hiermede bij 3°,6 K. teruggeschoven tot $< 4.10^{-10}$ van de waarde bij 0° C. (in vasten toestand) en teruggebracht tot ongeveer de helft van die, tot welke bij de Januari-proeven kon worden afgedaald.

Voor W_{50} was bij eene stroomsterkte van 1 ampère, de stroomdichtheid, die in W_{130} als drempelwaarde bleek te gelden nog niet bereikt. Er werd tot sterkere stroomen overgegaan. Maar nu deed zich een bijzondere storing voor. Bij het opklimmen tot 1.5 ampère bleek in den aan het kwikbeen aangrenzende platinatoeleidingsdraad door den stroom zooveel Joule warmte te ontstaan, dat deze den dunnen kwikdraad bereikte, en hem op temperatuur boven het sprongpunt bracht. Dit alles ging vergezeld van een zeer snel opkoken van het helium, terwijl de ampèremeter een sterke daling in den hoofdstroom aanwees overeenkomende met een sterke stijging van den weerstand. Uit de aflezingen kon worden opgemaakt dat de weerstand van W_{50} was gestegen tot de waarde, die hij bij waterstoftemperatuur aanneemt. Thans kreeg het weer allen schijn of de spanningsverschillen geheel aan van buiten toegeleide warmte konden worden toegeschreven, zoodat het, wanneer deze werd uitgesloten, mogelijk zou zijn de bovenste grens voor den mogelijken restweerstand nog nader bij nul te brengen.

§ 6. *Proeven met een toestel ingericht om zeker te zijn, dat*

geen warmte van plaatsen op hoogere temperatuur dan het sprongpunt naar den draad is doorgedrongen.

Er werd thans een kwikweerstand ingericht, geschikt om de spanningsverschijnselen waar te nemen, wanneer een stroom van 3 Ampere door denzelfden kwikdraad als bij de laatste proeven ging, en zeker te zijn, dat de gevonden storing uitgesloten was. De kwikdraad C, zie figuur 3, aan welks einden de spanning bepaald zou worden, werd daartoe aan elk der einden verlengd met een hulpkwikdraad van grootere doorsnede. Wij zullen deze hulpdraden A en B noemen.

Door het potentiaalverschil aan de beide uiteinden van elk der hulpdraden te meten kon worden vastgesteld, dat geen verwarming boven het sprongpunt het gevolg kon zijn van toevoer van warmte, die door geleiding de uiteinden van den te onderzoeken weerstand C naar binnen was getreden. Deze kan immers alleen uit de als schildwachten dienende draden toetreden en deze kunnen alleen voor de proef gevaarlijk worden, nadat zij hun verwarming tot hooger temperatuur dan het sprongpunt door het vertoonen van een potentiaal verval hebben kenbaar gemaakt.

De toeleidingsdraden van den weerstand, vergelijk de schematische fig. 4 en de perspectivische fig. 5, waren, op grond van de ervaring met de laatste proeven, weder van kwik, als spanningsdraden dienden

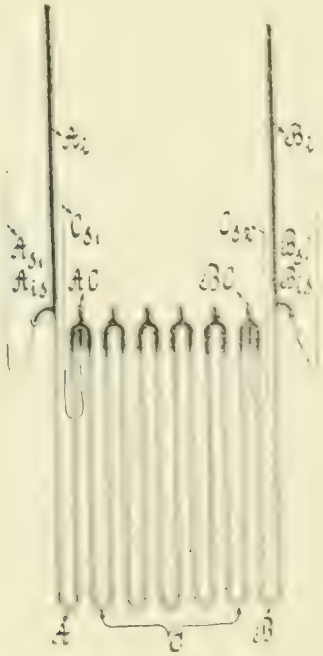


Fig. 4

Fig. 5.

ingesmolten platinadraadjes, waaraan koperen draden gesoldeerd waren. De schildwachtdraad A had bij de gewone temperatuur ongeveer 35 Ω de schildwachtdraad B ongeveer 36 Ω weerstand, de weerstand C bestaat uit vijf op elkaar volgende draden van circa 80 Ω weerstand elk, en met een gezamenlijke weerstand van ongeveer 390 Ω bij de gewone temperatuur.

Bij het kookpunt van helium werd $W_{SA} = 0{,}01831\ \Omega$, $W_B = 0{,}01285\ \Omega$, $W_C = 0{,}1773\ \Omega$. Waargenomen werd (zie tabel IV).

Het was dus niet gelukt om, zooals met het geven van eene grootere doorsnede aan A en B dan aan C bedoeld was, te verkrijgen,

TABEL IV.
Weerstand van een doorstroomden kwikdraad iets beneden 4°.20 K.
$\pi r^2 = 0.0025$ mm² voor w_C

Temp.	w_{SA}	w_{SB}	w_C
	stroomdichth. 2.5 Amp. p. mm² in w_C		
4°.24			0.163 Ω
4 .234			0.161
4 .230		0.011	0.158
4 .222		0.0078	0.0774
4 .208	0 0022	0.0025	0.00775
4 .192	0.000024		0.000024
4 .185	0.000012		$<10^{-6}$
	stroomdichth. 12 Amp. p. mm² in w_C		
4 .185	0.000071	0.000153	$<10^{-6}$
	stroomdichth. 20 Amp. p. mm² in w_C		
4 .185	0.000117		0.000048

dat, zoo C spanning mocht gaan aanwijzen dit zou plaats vinden voordat A en B het deden. Alleen wanneer dit geschied was zou gebleken zijn, dat de warmte, die C tot op de temperatuur boven het sprongpunt brengt ook binnen C ontwikkeld was. En de spanning, die nu in C optrad kan weder aan warmtetoeleiding langs A worden toegeschreven. De proef toont zeer duidelijk, dat toevallige omstandigheden bij het bevriezen der kwikdraden eene rol spelen in het bepalen van

de drempelwaarde van de stroomdichtheid, en dat voor deze met behulp van de gemiddelde doorsnede van het buisje, waarin de draad bevroren is, slechts een beneden grens kan worden aangegeven.

Mogelijk was het kwik in A en B enkel in ongunstigen vorm bevroren en waren daardoor plaatselijk grootere stroomdichtheden of slechtere warmteafgifte opgetreden dan de gemiddelde.

§ 7. *Herhaling van de proef met denzelfden toestel.* Bij een nieuwe bevriezing werden gunstiger uitkomsten verkregen.

Aan de mededeeling er van mogen een paar uitkomsten voorafgaan verkregen bij metingen met verschillende stroomsterkte bij 4°.25 K. dus bij eene temperatuur boven het sprongpunt. Deze uitkomsten immers gaven gelegenheid om te oordeelen over de mate waarin warmte door den binnen de glazen capillair opgesloten kwikdraad kan worden afgegeven of langs den einden afstroomt.

Uit de vermeerdering van den weerstand bij grootere stroomsterkte werd met vereenvoudigende onderstellingen de temperatuurverhooging afgeleid, bij welke het evenwicht tusschen JOULE-warmte en aan de omgeving afgegeven warmte bereikt wordt. Gevonden werd voor den weerstand en de gemiddelde temperatuursverhooging

stroom		weerstand	temp.verhooging
0,006	amp	0,1928	0°,
0,006	„	0,1932	0°,
0,356	„	0,2149	0°,12
0,500	„	0,2410	0°,25

De gemiddelde temperatuursverhooging werd berekend met behulp van de door afzonderlijke bepalingen verkregen formule

$$W_T = W_S(1 + 0.9(T - T_S))$$ [1]

waarin T_s het kookpunt van helium voorstelt.

Uit de bepalingen volgt, dat per graad temperatuurverschil van kwikdraad en bad per seconde 0,057 calorie wordt afgestaan. Nemen wij aan, dat alles door het glas gaat, dat het kwik overal tegen het glas aanligt en dat men alleen op de nauwe capillair heeft te letten, dan wordt met $d_i = 0{,}018$ mm, $d = 2{,}07$ mm. $l = 100$ cm, gevonden voor het warmtegeleidingsvermogen van glas $k = 0{,}00043$, terwijl bij gewone temperatuur $k = 0{,}0022$ is te stellen. De warmteafgifte door het glas moet dus veel kleiner zijn geworden hetgeen bijv. het gevolg daarvan kan zijn, dat het kwik slechts op enkele plaatsen, behalve in de bochten, tegen het glas aansluit.

[1]) Zie de figuur in Med. N°. 124 Dec. 1911.

De toepassing van de verkregen gegevens bij de temperaturen beneden het sprongpunt is uit den aard der zaak onzeker, daar wij niet weten of er niet met de galvanische toestandsverandering van het kwik ook wijzigingen in den draad gepaard gaan, die wijziging in de warmteafgifte brengen.

Wat nu betreft het te voorschijn komen van potentiaalverschillen aan de uiteinden van den doorstroomden draad, zoo werd gevonden Tabel V.

Bij 3°,6 K. waren de stroomsterkten, bij welke in de schildwachtdraden een potentiaal verschil zou optreden, niet meer te meten,

TABEL V.

Stroomsterkten, waarbij de potentiaalverschillen aan de uiteinden van een doorstroomden kwikdraad beneden 4°.2 K. optreden.
$\pi r^2 = 0{,}0025$ mm² voor C.

Temp.	A	B	C
4°.18 K	0,0535	0,0615	0,034
4. 10	0,232	0,317	0,172
3. 60			1.068
3. 28			1,646
2. 45			2,56

omdat dan voordat de stroom tot deze waarde klom, de weerstand C er reeds over een te groote lengte boven het sprongpunt door verwarmd werd.

Wat beoogd werd, was echter bij deze proeven van Februari 1912 verkregen. Het is uitgemaakt, dat er bij hoog genoeg opgevoerde stroomsterkte in C warmte te voorschijn komt en dat die warmte niet van A en B daarheen is overgebracht, omdat A en B blijkens het uitblijven van spanningsverschijnselen, op lagere temperatuur dan het sprongpunt waren. Zij is in den draad zelf ontwikkeld.

Omtrent de proef bij 2°,45 K. volge hier nog een Tabel VI overeenkomende met Tabel I en Tabel III.

Op hetzelfde oogenblik dat de galvanometer, die de spanningen aan de einden van den draad meet, uitslaat, valt de stroomsterkte in den hooftdketen van $i = 2.84$ amp. tot $i = 1.04$ amp. zooals overeenkomt met een weerstandsvermeerdering $\Delta W = 2.44\ \Omega$, in dien keten, waaruit blijkt dat de weerstand door den overblijvenden

TABEL VI.

Potentiaalverschil aan het uiteinde van een doorstroomden kwikdraad beneden 4.°2 K.
$\pi r^2 = 0.0025$ mm^2

Temperatuur	stroomdichtheid in amp. per mm.^{2}	potentiaalverschil in microvolts
2°.45 K.	944	< 0.03
»	1024	0.56
»	1064	1.5
»	1096	6.3
»	1120	zeer groot

stroom van ongeveer 1 amp. bijna tot waterstoftemperatuur wordt verwarmd.

Vatten wij de laatst beschreven proeven samen, zoo is het daarbij gelukt eenerzijds de stroomdichtheid tot de kolossale waarde van ongeveer 1000 ampère per mm^2 op te voeren zonder dat er warmte in den draad ontwikkeld wordt. Deze drempelwaarde voor de stroomdichtheid brengt de bovenste grens van den mogelijken weerstand van kwik in den bijzonderen toestand, waarin het beneden 4°.19 K en meer bepaaldelijk door het tot 2°.45 K af te koelen, overgaat, weder verder terug en wel wordt de verhouding van den weerstand bij 2°.45 K tot die van vast kwik bij 273° K, $\frac{W_{2.45\ K}}{W_{273°\ K}} < 2.10^{-10}$. Anderzijds is bewezen, dat de warmte ontwikkeling, die bij nog hoogere stroomsterkten optreedt, haren oorzaak in den draad zelve vindt.

§ 8. *De invloed van de stroomdichtheid op de wijze van het verdwijnen van den weerstand van kwikdraden.* Al het vorige is zeer goed te vereenigen met de voorstelling (zie § 5), dat het verdwijnen van den gewonen weerstand van het kwik bij 4°.19 K. volstrekt sprongsgewijze geschiedt, en dat in een draad, die beneden de sprongtemperatuur is afgekoeld, zoodra de drempelwaarde van de stoomdichtheid ook maar met het geringste bedrag overschreden wordt, ergens eene verwarming plaats grijpt, die den draad daar ter plaatse over eene eerst nauw merkbare, doch bij verder klimmende stroomsterkte snel aangroeiende, lengte boven die temperatuur brengt en op deze wijze plotseling gewonen weerstand in den draad doet ontstaan. Bij een grootere stroomsterkte neemt de draad dan over zijn geheele

lengte het nieuwe temperatuur evenwicht van een doorstroomden draad aan, dat boven het sprongpunt op de gewone wijze wordt bepaald. Om het beeld, dat men op grond van Tabel IV samen met Tabel II verkrijgt, beter vast te stellen, dan met behulp van deze laatste Tabel, waar de verschillende stoomdichtheden niet op denzelfden draad betrekking hebben, geschieden kon, zijn in Juni 1912 verdere proeven gedaan, welke leeren hoe bij een zelfden draad de weerstand bij verschillende stroomdichtheid verdwijnt.

De draad had eene doorsnede van 0,003 mm² ongeveer. Bij het kookpunt van helium bedroeg de weerstand 0,1287 Ω. De proeven werden bij dalende temperatuur verricht met stoomdichtheden van 1.3, 13 en 130 Amp. per mm² (stroomsterkte 4, 40 en 400 milliampère). Het verloop wordt aangegeven door bijgaande figuren, waarop de getalwaarden voldoende zijn af te lezen om het afdrukken

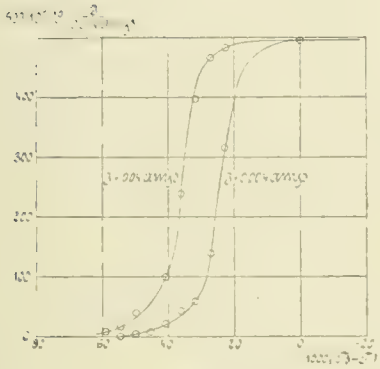


Fig. 6.

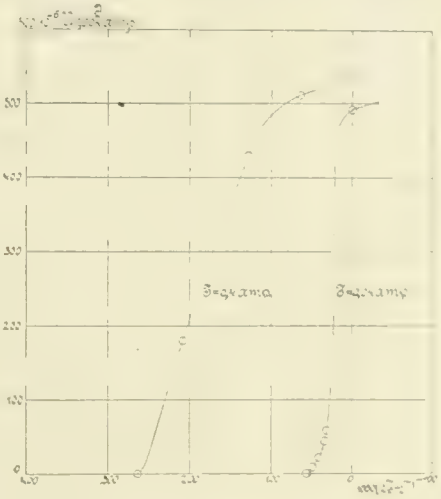


Fig. 7.

van een tabel overbodig te maken. Fig. 6 geeft gelegenheid om het verloop voor 0,004 en 0,04 ampère, fig. 7 om dat voor 0,004 (lees dit in figuur in plaats van 0,04) en 0,4 ampère te vergelijken. Als ordinaat is afgezet het potentiaal verval in microvolts gedeeld door de stroomsterkte, uitgedrukt in 0,004 amp., als abscis het verschil in temperatuur T met die van het kookpunt $T_s = 4°,25$ K. in duizendste graden. De schaal van de abscissen heeft in fig. 7 vijf maal grooter eenheden dan in fig. 6. Bij 0,04 Amp. loopt de kromme nog met kleine waarden door tot lagere temperaturen dan op de figuur zijn aangegeven; bij $4°,11K$, toen de proef moest worden gestaakt, was de spanning nog niet geheel nul, er werd $0.2.10^{-6}$ V waargenomen. De snijding met de abscissenas is in fig. 7 voor 0.4 Amp. waarschijnlijk te scherp geteekend; bij $3°.96K$ was echter het potentiaalverschil $< 0.03\ 10^{-6}$ V.

Het geheel maakt den indruk, dat de lagere temperatuur van het bad bij grooter stroomsterkte (bij vergelijking van 0.004 en 0,04 amp. blijkt een bijna standvastige temperatuurverschuiving de potentiaalverschillen van het eene geval in die van het andere over te voeren) vereischt wordt om het gedeelte van den draad, dat gewonen weerstand heeft, zooveel sterker af te koelen als noodig is om te maken, dat het zijn temperatuur niet mede deelt aan het stuk, dat zich beneden de sprongtemperatuur bevindt, en om te voorkomen dat in het laatste door de sterkere plaatselijke warmteontwikkeling de temperatuur tot boven het sprongpunt verhoogd wordt.

Met denzelfden draad werd verder op de wijze van Tabel III, gevonden Tabel VII, waarin ook nog proeven met een tweeden draad van ongeveer 0,012 mm² doorsnede opgenomen zijn.

Het blijkt, dat in den draad W_I, waarop de in deze § behandelde proeven betrekking hebben, bij dezelfde stoomdichtheid gemakkelijker de plaatselijke verwarming tot stand komt dan in W_{130} (zie § 5). Dat de laatste draad gemakkelijker warmte afgeeft, verklaart ook wel dat in W_{130} een grootere stroomdichtheid het verdwijnen van den weerstand minder tegenhoudt dan in het geval van W_I (Juni 1912).

Wat de drempelwaarde van de stroomdichtheid voor verschillende temperaturen bij een zelfden draad betreft, zoo schijnt zij volgens Tab. VII en Tab. V, als de daling beneden het sprongpunt niet te klein is, en wanneer men afziet van een, eerst bij hoogere stroom-

TABEL VII.

Po ent alverschilen aan de uiteinden van doorstroomde kwikdraden.

Temp.	stroomdichtheid in ampère per mm².		potentiaal verschil in microvolts	
	W_I	W_{II}	W_I	W_{II}
3.°6 K		129		0.5
		141		zeer groot
	363		0,3	
	412		3,8	
	429		12,1	
	431		zeer groot	

sterkten duidelijk optredenden term voor JOULE-warmte, ruw weg lineair met de temperatuur te veranderen, hetgeen natuurlijk aan een verwarming door een PELTIER-verschijnsel (b.v. samenhangende met kristallisatieeigenaardigheden of spanningen) doet denken (de gelijktijdige afkoeling in de tegengestelde aanrakingsplaats heeft geen invloed op den weerstand, die reeds nul is en dit bij verdere afkoeling blijft). Wat de drempelwaarden van de dichtheid bij een zelfde temperatuur voor verschillende draden betreft, deze blijkt (verg. § 6 bij Tab. IV) weder door toevallige omstandigheden onzeker gemaakt te worden. Opmerking verdient het echter, dat zij ook in zeer nauwe buisjes zeer hoog gevonden is.

(Wordt vervolgd).

De Heer H. HAGA doet eene korte mededeeling naar aanleiding van het onderwerp der dissertatie van den Heer J. BOEREMA: „*De elektromotorische kracht van het* WESTON-*normaalelement*", welke mededeeling de spreker echter niet wenscht opgenomen te zien in het Verslag der Zitting.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: *De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Biochemie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer J. R. KATZ: „*Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk.*

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Voor de boekerij wordt ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer BOLK een exemplaar van zijn „*Die Ontogenie der Primatenzähne. Versuch einer Lösung der Gebissprobleme.*" (Ondotologische Studie. I).

2. door den Heer H. HAGA een exemplaar van de dissertatie van den Heer J. BOEREMA: „ *De elektromotorische kracht van het* WESTON-*normaalelement.*"

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten de volgende vergadering der Afdeeling een week vroeger te houden en dus vast te stellen op Zaterdag 22 Maart, daar de Zittingen van het Ned. Natuur- en Geneeskundig Congres, ditmaal te Delft te houden, eveneens gesteld zijn op den laatsten Zaterdag der maand Maart.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In het verslag der vergadering van 28 December 1912:

p. 1036 r. 2 v. b. i. pl. v. 5×10 leze men 5×10^{-8}.

„ 1041 „ 8 v. b. „ „ „ 71.10×10^4 tot 1.35×10^4 leze men 71.10×10^6 tot 1.35×10^6.

12 v. o. „ „ „ 133 leze men 130.

„ 1042 „ 10 v. b. „ „ „ $\frac{R_{90°}}{R_{209°}}$ leze men $\frac{R_{10°}}{R_{290°}}$.

„ 1045 „ 7 v. b. „ „ „ 0.3 leze men 3.0.

tabel XXV i. pl. v. 14.65×10^5 leze men 14.65×10^4

„ „ „ 161.3×10^5 „ „ 16.1×10^4

„ „ „ 319 „ „ 31.9

„ „ „ 414 „ „ 41.4

„ „ „ 466 „ „ 46.6

r. 10 v. o. achter „weerstand" leze men „met de temperatuur".

„ 1046 „ 3 „ „ i. pl. v. „vermindering" leze men „vermeerdering".

„ 1047 tabel XXVII: in de kolom RH voor $T = 14°.5$ K. leze men 7.85×10^5.

„ 1049 tabel XXVIII: in de kolom R voor $T = 290°$ K. leze men 0.05 in pl. van 0.01.

(27 Maart, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 22 Maart 1913.

Voorzitter: de Heer H. A. LORENTZ.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1308.

Jaarverslag der Commissie van Uitvoering van het „Zoologisch Insulinde-Fonds" over 1912. p. 1310.

H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „De periodieke verandering van de zeehoogte te Helder in verband met de periodieke verandering van de poolshoogte." p. 1311.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Het electrocardiogram van het foetale hart," p. 1321.

H. R. KRUYT: „De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de stabiliteit van suspensoïden". (Aangeboden door de Heeren P. VAN ROMBURGH en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1324.

W. A. VERSLUYS: „Over een klasse van oppervlakken met algebraische asymptotische lijnen." (Aangeboden door de Heeren J. CARDINAAL en JAN DE VRIES), p. 1328.

H. J. WATERMAN: „De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger." (Aangeboden door de Heeren M. W. BEIJERINCK en S. HOOGEWERFF), p. 1347.

F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels." VI. p. 1354.

F. A. H. SCHREINEMAKERS en D. J. VAN PROOIJE: „Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en water bij 35°", p. 1367.

J. D. VAN DER WAALS Jr.: „Over de verdeelingswet der energie." II. (Aangeboden door de Heeren J. D VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 1370.

H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en S. WEBER: „Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lagere temperaturen. I. Waterstof", p. 1375.

H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER: „Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. II. Helium", p. 1385.

H. KAMERLINGH ONNES: „Verdere proeven met vloeibaar helium." II. p. 1388.

J D. VAN DER WAALS Jr.: „Over de vrije weglengte van ionen in electrolyten." (Aangeboden door de Heeren J. D. VAN DER WAALS en P. ZEEMAN), p. 1391.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 1391.

Vaststelling der April-vergadering, p. 1392.

Erratum, p. 1392.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren J. D. van der Waals en C. Lely dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 20 Maart 1913, waarbij wordt toegezonden een afschrift van het Kon. Besluit van 14 Maart 1913, N°. 9, inhoudende de benoeming van den Heer G. A. F. Molengraaff tot gedelegeerde der Nederlandsche Regeering bij het in Augustus 1913 te Toronto te houden 12e internationaal geologisch Congres, buiten bezwaar van 's Rijks Schatkist.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Eene uitnoodiging namens het Uitvoerend Comité van het 12e internationaal geologisch Congres te Toronto tot het zenden van een vertegenwoordiger der Akademie.

In overleg met den Heer Molengraaff werd reeds geantwoord dat hij bereid is bij dit Congres zoowel de Ned. Regeering als de Akademie te vertegenwoordigen.

4°. Eene uitnoodiging namens het Bestuur der Keizerlijke Akademie van Wetenschappen te St. Petersburg, die voor het tijdvak 1911—13 de leiding heeft der Internationale Associatie van de Akademiën, om de gedelegeerden onzer Akademie te zenden naar de 5e algemeene vergadering der Associatie, welke van 11—17 Mei a.s. te Petersburg zal worden gehouden.

Geantwoord werd dat de Heeren H. G. van de Sande Bakhuyzen en C. Snouck Hurgronje die vergadering als gedelegeerden onzer Akademie hopen bij te wonen.

5°. Eene circulaire namens het „Lister Memorial Fund" te Londen, waarin ook aan de leden van onze Akademie sympathiebetuiging, mede in den vorm van geldelijken steun, gevraagd wordt met het plan eener Commissie van Engelsche geleerden om de nagedachtenis van wijlen hun grooten landgenoot, Lord Lister, te eeren door het oprichten van een monument en het stichten van een internationaal fonds, dat steun zal verleenen aan personen, onverschillig van welke nationaliteit, voor het doen van belangrijke onderzoekingen op heelkundig gebied.

Ter inzage gelegd voor de leden, in wier belangstelling het fonds wordt aanbevolen.

6°. Een drietal gedrukte „Rapports", welker strekking de „Académie des Sciences" te Parijs wenscht beoordeeld te zien door de 5e algemeene vergadering der Internationale Associatie der Akademien, ten einde haar aanbeveling en steun voor de voorstellen te erlangen.

Met verzoek mededeeling te willen doen van de opmerkingen en beschouwingen, waartoe de onderwerpen dezer „rapports" aanleiding zouden kunnen geven, stelde de Voorzitter deze stukken tusschentijds in handen van de door hem aangewezen leden der Afdeeling en wel:

a. Rapport présenté par M. Baillaud: „*Sur le projet de création d'une commission internationale de l'heure,*" in handen van de Heeren C. Lely, E. F. van de Sande Bakhuyzen, J. P. van der Stok en P. Zeeman.

b. Rapport présenté par M. Baillaud: „*Sur une demande de* M. Brendel *relative à une organisation pour le calcul des éphémérides des petites planètes,*" in handen van de Heeren E. F. van de Sande Bakhuyzen, H. G. van de Sande Bakhuyzen, J. C. Kapteyn en W. de Sitter.

c. Rapport présenté par M. M. Lippmann, Haller et Marie: „*Sur les tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, publiées sous le patronage de l'association internationale des Académies,*" in handen van de Heeren J. D. van der Waals, S. Hoogewerff, F. A. H. Schreinemakers, H. Haga en P. Zeeman.

Namens deze Commissiën van advies brengen respectievelijk de Heeren E. F. van de Sande Bakhuyzen, W. de Sitter en P. Zeeman een verslag uit, waarin zij als hunne meening te kennen geven dat de voorstellen ook namens onze Akademie ter algemeene vergadering der Associatie dienen aanbevolen en gesteund te worden. Afschriften van deze verslagen, die door de vergadering worden goedgekeurd, zullen ter hand gesteld worden aan den gedelegeerde onzer Akademie voor de Wis- en Natuurkundige Afdeeling, den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen, met de opdracht te handelen in overeenstemming met de daarin uitgesproken meening der commissiën.

Dierkunde. — Namens den Heer MAX WEBER en de andere leden der Commissie van Uitvoering leest de Heer ZEEMAN het volgende Jaarverslag van *„het Zoologische Insulinde-Fonds."*

Ter voldoening aan Artikel 8 der Statuten van *„het Zoologische Insulinde-Fonds"*, het beheer waarvan is opgedragen aan het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, heeft de Commissie van Uitvoering de eer haar jaarverslag over te leggen.

Dit eerste verslag kan slechts uiterst kort zijn en zich beperken tot de mededeeling, dat de Heeren Dr. A. A. W. HUBRECHT en Dr. MAX WEBER, door de Afdeeling voor Wis- en Natuurkunde der Kon. Akademie van Wetenschappen aangewezen om deel uit te maken van de Commissie van Uitvoering, in overleg met den stichter van het Fonds, en gevolg gevende aan het bepaalde in Artikel 5 der statuten, den Heer Dr. C. PH. SLUITER, Hooglecraar aan de Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, uitnoodigden om zitting te nemen in de Commissie van Uitvoering.

Nadat de Heer SLUITER deze uitnoodiging had aangenomen, had op 23 September 1912 eene constitueerende vergadering plaats, waarin de Heer WEBER tot Voorzitter, de Heer SLUITER tot Secretaris werd benoemd.

Voorts werd besloten aan Uw bestuur in overweging te geven de beurt van aftreding van de leden der Commissie van Uitvoering, waarvan sprake is in artikel 6 der Statuten, volgens alphabetisch rooster te doen plaats hebben en wel zoo, dat elk jaar één der commissieleden moet aftreden.

Wij veroorloofden ons Uw Bestuur van deze overweging in kennis te stellen bij schrijven van 26 September 1912.

Omtrent verdere werkzaamheden van de Commissie van uitvoering in het korte tijdsbestek van haar bestaan in het jaar 1912, valt niets te berichten.

De Commissie van Uitvoering van „het Zoologische Insulinde-Fonds"

MAX WEBER, *Voorzitter.*
C. PH. SLUITER, *Secretaris.*

Sterrenkunde. — De Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN doet eene mededeeling over: *„De periodieke verandering van de zeehoogte te Helder in verband met de periodieke verandering van de poolshoogte"*.

In de vergadering der Afdeeling van Februari 1894, deed ik eene mededeeling omtrent de verandering der poolshoogte afgeleid uit sterrekundige waarnemingen, en knoopte daaraan vast een bepaling van de verandering van den gemiddelden waterstand ten gevolge van die poolshoogteverandering.

In hoofdzaak kan men de poolshoogteverandering beschouwen als samengesteld uit twee deelen, eene periodieke verandering in den tijd van een jaar, vermoedelijk veroorzaakt door meteorologische invloeden, en eene periodieke verandering in een tijdvak van omstreeks 431 dagen, welke o.a. afhangt van den elasticiteitscoëfficïent van de aarde, haar weerstand tegen vervormingen. Ook in den gemiddelden zeestand moeten, als gevolg van die wijzigingen in den stand van de aardas, schommelingen in diezelfde perioden voorkomen, en zoo men de jaarlijksche schommeling elimineert, moet de periodieke verandering in 431 dagen overblijven.

Ter bepaling van die laatste verandering had ik mij bediend van de gemiddelden der waterstanden, gedurende de verschillende maanden van de jaren 1855—1892 opgeteekend aan de registreerende peilschaal te Helder. De toenmaals verkregen uitkomsten voor de amplitude en de phase van de periodieke verandering bevestigden de meening dat werkelijk zulke veranderingen in de waterhoogten bestonden, maar, daar het kleine grootheden gold, was het wenschelijk het onderzoek uit te breiden om de nauwkeurigheid der uitkomsten te vergrooten. Ik besloot dus thans aan de berekeningen te onderwerpen al de getijwaarnemingen te Helder in de jaren 1855—1912 volbracht, en, daar de uitkomsten van de jaren 1893—1912 niet te mijner beschikking stonden, heeft de Heer GOCKINGA, hoofdingenieur-directeur van den waterstaat in algemeenen dienst, de goedheid gehad mij de maandgemiddelden van die jaren mee te deelen.

2. Vóór ik verslag geef van de wijze waarop die maandgemiddelden door mij zijn bewerkt, is het wenschelijk de juiste beteekenis van het waarnemingsmateriaal in het licht te stellen. De getijkromme van den Helder met zijn dubbelen vloedkop bezit een asymmetrischen vorm die vrij veel van eene sinusoïde verschilt, zoo men dus den juisten gemiddelden zeestand gedurende een dag uit de waarnemingen wil afleiden, moet men óf met een planimeter den inhoud der door

de getijkromme begrensde vlakte bepalen, óf, wat wel voldoende nauwkeurig zal zijn, de gemiddelde waarde bepalen van de 24 uurwaarnemingen; uit die daggemiddelden kan men dan de maandgemiddelden afleiden.

Het is wel duidelijk, dat de arbeid, noodig om op deze wijze al de waarnemingen van de meer dan 21000 dagen van 1855 tot 1912 te berekenen, ontzaglijk groot is; gelukkig kunnen we voor ons doel echter een gemakkelijker weg inslaan, daar we niet de werkelijke gemiddelde waterstanden, maar slechts hunne onderlinge verschillen behoeven te kennen. Zoo de vorm van de vloedkromme symmetrisch was ten opzichte van den gemiddelden zeestand, zou de halve som van hoog en laag water met den gemiddelden zeestand van dien dag overeenstemmen; die vorm is echter niet symmetrisch, en verandert zelfs periodiek, zoodat niet alleen tusschen de halve som van hoog en laag water en den gemiddelden zeestand een verschil bestaat, maar dit verschil ook van dag tot dag verandert. Bepaalt men echter den gemiddelden vorm van de vloedkromme gedurende een tijdvak van een maand, dan verkrijgt men een vrijwel standvastige gedaante, en voor zulk een tijdvak mag men aannemen, dat het verschil tusschen de halve som van al de hoog- en laagwaters en den gemiddelden zeestand op zeer weinig na standvastig is. Deze onderstelling zal nog minder van de waarheid afwijken, als men het gemiddelde neemt van een groot aantal maandgemiddelden, over een aantal verschillende jaren verdeeld, zooals bij mijne berekeningen het geval is.

Op grond van deze beschouwingen heb ik dus als de gemiddelde maandelijksche zeestanden aangenomen de halve sommen der hoogen laagwaters, gedurende die maanden uit de geregistreerde getijkrommen van de jaren 1855—1912 afgeleid.

Deze maandgemiddelden vertoonen vrij sterke afwijkingen van den gemiddelden jaarlijkschen zeestand, ten deele ten gevolge van den halfjaarlijkschen en jaarlijkschen zonnevloed, ten deele ook van de regelmatig veranderlijke meteorologische toestanden. Uit 58 jaar vond ik voor Helder de volgende gemiddelde waarden voor jaargemiddelde—maandgemiddelde in millimeters:

Januari,	Februari,	Maart,	April,	Mei,	Juni,	Juli,	Augustus,
17.8	+ 28.5	+ 60.9	+ 102.4	+ 92.9	+ 48.0	— 1.6	— 38.4

September,	October,	November,	December.
— 42.6	— 85.2	— 75.1	— 72.5.

Door het aanbrengen van deze verbeteringen heb ik den invloed der jaarlijksche periodieke veranderingen in de waterhoogte opgeheven.

Ten einde de nauwkeurigheid der waarden, waaruit de uitkomsten

moeten worden afgeleid, te vergrooten, en ook geheel of ten deele de fout op te heffen die kan ontstaan als het aantal laagwaters gedurende de maand één grooter of kleiner is dan het aantal hoogwaters, heb ik telkens het gemiddelde genomen van twee op elkander volgende maanden: Jan. en Febr., Febr. en Mrt., enz. Op deze tweemaandsgemiddelden zijn de verdere berekeningen gebaseerd.

Correcties voor bekende getijden zijn aan deze waarden niet aangebracht. De invloed van de getijden van korte periode is in het gemiddelde van de waterhoogten gedurende twee maanden zeer gering, en zoo men, hetgeen bij mijne berekeningen het geval is, de gemiddelden vormt van bijna een 50-tal van die middelwaarden, is de invloed geheel te verwaarloozen.

Van de getijden van langere periode is, naast het jaarlijksche en halfjaarlijksche zongetij, waarvan de invloed is in rekening gebracht, te vermelden het getij Mm met eene periode van ruim 27 dagen. Uit de berekening blijkt, dat de invloed van dit getij op het tweemaandsgemiddelde tot omstreeks $\pm$ 6 mm. kan opklimmen, daar echter de amplitude en de phaseconstante van dit getij zeer slecht bekend zijn, kan men de juiste waarde der correctie niet berekenen. Wij mogen evenwel aannemen, dat in een gemiddelde van omstreeks een 50-tal van zulke waarden voor tijdstippen, die met zeer verschillende phasen van dit getij overeenstemmen, die invloed zal kunnen worden verwaarloosd.

3. De duur der periode van de poolshoogte-verandering van omstreeks 431 dagen (Chandlersche periode) is vroeger door E. F. v. d. Sande Bakhuyzen, Dr. Zwiers en door mij uit lange reeksen van sterrekundige waarnemingen afgeleid; de door ons verkregen uitkomsten verschillen slechts weinig, doch als de meest nauwkeurige neem ik die aan, welke door Dr. H. J. Zwiers in eene verhandeling in de verslagen der K. Akad. v. Wetensch., zitting van 24 Juni 1911. Deel XX, p. 151 is afgeleid, namelijk 431,24 dagen.

Ten einde te bepalen of eene verandering van de zeestanden in die periode plaats vindt, heb ik, uitgaande van het eerste tweemaandsgemiddelde, geldende voor den laatsten Januari 1855, de datums bepaald der dagen, die 431.24 dagen of een veelvoud daarvan later vallen, en toen opgemaakt welke tweemaandsgemiddelden het dichtst bij die datums gelegen zijn, nu eens wat vroeger, dan wat later met een verschil van ten hoogste 15 dagen. Van al die waterhoogten, 49 in getal, overeenstemmende met een zelfde phase der poolverandering, is dan het gemiddelde gevormd. Op dergelijke wijze zijn de gemiddelden gevormd van de reeksen der waterhoogten, die overeenstemmen met de

phase der poolbeweging 1, 2, 3,. . . 13 maanden later dan den laatsten Januari 1855. Deze 14 maanden omvatten ruim 426 dagen, dus bijna de geheele Chandlersche periode.

Voor de afwijkingen dier 14 maanden van hun algemeen gemiddelde vond ik:

— 10.1 mm.
— 9.6
— 5.8
+ 1.7
+ 11.0
— 4.2
13.4
+ 2.9
+ 1.6
+ 1.2
+ 9.0
+ 7.4
+ 4.1
+ 3.3

Met uitzondering van het 4e en 5e getal is een periodieke gang in deze waarden waarschijnlijk, en de onderstelling geoorloofd, dat de waterhoogte te Helder in het tijdvak van 431.24 dagen eene periodieke verandering ondergaat, en dat die hoogte, t dagen na den laatsten Jan. 1855, wordt voorgesteld door:

$$h = a \sin\left(\frac{t}{431.24} \times 360^\circ + \alpha_0\right) = a \sin(q + \alpha_0) = a \cos \alpha_0 \sin q + a \sin \alpha_0 \cos q$$
$$= p \sin q + q \cos q.$$

De hoogten in de vorige kolom gegeven zijn verkregen door het gemiddelde te nemen van de hoogten gedurende twee maanden; is nu bij het begin van die periode $q = q_0$, bij het eind $q = q_1$, dan is dat gemiddelde:

$$H = a \frac{\cos q_0 - \cos q_1}{q_1 - q_0} \cos \alpha_0 + a \frac{\sin q_1 - \sin q_0}{q_1 - q_0} \sin \alpha_0$$

of

$$H = p \frac{\cos q_0 - \cos q_1}{q_1 - q_0} + q \frac{\sin q_1 - \sin q_0}{q_1 - q_0}.$$

Na substitutie der waarden van $\frac{\cos q_0 - \cos q_1}{q_1 - q_0}$ en $\frac{\sin q_1 - \sin q_0}{q_1 - q_0}$, waarin $q_1 - q_0$ gelijk $\frac{1}{1,1275}$ is, verkrijgt men de volgende vergelijkingen:

$$
\begin{aligned}
+0.415\,p + 0.874\,q &= -10.1\\
+0.750\,p + 0.611\,q &= -\ \ 9.6\\
+0.940\,p + 0.230\,q &= -\ \ 5.8\\
+0.948\,p - 0.195\,q &= +\ \ 1.7\\
+0.772\,p - 0.529\,q &= +11.0\\
+0.447\,p - 0.858\,q &= -\ \ 4.2\\
+0.036\,p - 0.967\,q &= -13.4\\
-0.382\,p - 0.889\,q &= +\ \ 2.9\\
-0.727\,p - 0.639\,q &= +\ \ 1.6\\
-0.930\,p - 0.265\,q &= +\ \ 1.2\\
-0.954\,p + 0.160\,q &= +\ \ 9.0\\
-0.793\,p + 0.554\,q &= +\ \ 7.4\\
-0.479\,p + 0.841\,q &= +\ \ 4.1\\
-0.072\,p + 0.965\,q &= +\ \ 3.3
\end{aligned}
$$

Zoo men deze oplost volgens de methode der kleinste vierkanten, verkrijgt men:

$$p = -4.40, \qquad q = +0.42,$$

dus:

$$h = 4.42\ \sin(\varphi + 174°33').$$

De middelbare fout van de gewichtseenheid (gemiddelde van twee achtereenvolgende maanden) is $\pm$ 51.5 mm., de middelbare fouten van p en q zijn $\pm$ 2.86 en $\pm$ 2.89, en de waarschijnlijke fouten $\pm$ 1.93 en $\pm$ 1.95 millimeters.

4. Voorloopig mag men hieruit afleiden dat de gevonden periodiciteit van de waterhoogte in een tijdvak van 431.24 dag vermoedelijk reëel is. Bij het kleine bedrag dier verandering en de betrekkelijk groote waarde der middelbare fouten is echter een nader onderzoek omtrent de waarschijnlijkheid der uitkomsten wenschelijk.

In de eerste plaats heb ik daartoe de middelbare fout van de gewichtseenheid op eene andere wijze opgemaakt, door namelijk de jaargemiddelden te vormen en, in de onderstelling van eene geringe verandering in de zeestanden evenredig met den tijd, de middelbare fout van een jaargemiddelde en zoo ook van de gewichtseenheid te bepalen; ik vond hiervoor $\pm$ 93.3 mm., dus veel grooter dan de eerst vermelde waarde. Hieruit blijkt, dat de waterhoogten met vrij groote systematische fouten zijn aangedaan, vermoedelijk voor een goed deel te weeg gebracht door de omstandigheid, dat de oorzaken, welke afwijkingen in de normale zeestanden veroorzaken, lang voort-

duren en aldus gedurende een langen tijd abnormaal hooge of lage zeestanden kunnen veroorzaken.

Ten einde dit na te gaan, heb ik op eene andere wijze de gemiddelde van reeksen van 12 maanden gevormd, door te vereenigen de hoogte in Januari van het jaar a met die in Februari van het jaar $a + 1$, in Maart van het jaar $a + 2$ enz. Hieruit volgt voor de middelbare fout van de gewichtseenheid $\pm$ 60.2 mm., veel beter in overeenstemming met de gevondene waarde $\pm$ 51.5. De middelbare fouten van p en q zullen dus vermoedelijk niet veel van de berekende waarden verschillen.

5. Eene tweede wijze om de juistheid der gevonden uitkomsten te beoordeelen, is de berekening der zelfde grootheden uit een andere combinatie van waarnemingen. Ik heb daartoe gekozen de waarnemingen van 1855—1892, die ik reeds in 1894 bewerkt had, maar nu met betere waarden voor de afwijkingen der maandgemiddelden op het jaargemiddelde had herleid, en verder de waarnemingen van 1893—1912. Ik vond uit die beide waarnemingsreeksen

$$h = 4.50 \sin (q + 168^\circ.59) \quad (1855 - 1892)$$

en

$$h = 3{,}74 \sin (q + 176^\circ 13') \quad (1893 - 1912).$$

Door de verandering der herleidingsgrootheden en door eene nauwkeuriger berekening wijkt de formule voor de waterhoogte gedurende de periode 1855—1892 eenigszins af van de in 1894 gevonden formule. De groote overeenstemming tusschen de thans gevondene 3 formules voor de perioden 1855—1892, 1893—1912 en 1855—1912 is zeker voor een goed deel aan het toeval te wijten, maar zij bevestigt de meening dat de verandering der waterhoogten reëel is.

6. Ten einde een oordeel te verkrijgen over de bruikbaarheid der door mij gevolgde methode, heb ik deze toegepast op een tweetal gevallen, waarin men a priori geen periodieke verandering kon verwachten en een ander geval, waarbij het bestaan van zulk eene verandering zeker is.

Eerst heb ik de tweemaandsgemiddelden gerangschikt volgens eene periode van 13 maanden of 395.75 dagen welke geen veelvoud van eenige periode van een zons- of maansvloed is, en waarin men dus geen periodieke hoogteverandering van het water kan verwachten. Ik gebruikte daartoe de waarnemingen 1855 tot 1892 en verkreeg de volgende afwijkingen der waterstanden van hun algemeen gemiddelde:

4.0 m.m.
— 14.8
4.1
+ 8.4
+ 5.1
+ 2.0
+ 9.3
2.8
+ 0.8
+ 2.9
9.8
— 4.6
+ 11.5

Eene periodiciteit schijnt hier minder waarschijnlijk dan in het eerste geval. Verder heb ik de tweemaandsgemiddelden gerangschikt naar de periode van 438.096 dagen, welke, volgens eene mededeeling van SCHUMANN uit Weenen, de lengte der Chandlersche periode zou voorstellen. Deze waarde wijkt echter zeer sterk af van de uitkomsten te Leiden verkregen, en is a priori ook onwaarschijnlijk, omdat zij alleen theoretisch uit de elementen der maansbaan is afgeleid, zonder dat rekening is gehouden met de elasticiteit van de aarde, die op deze waarde zeker een grooten invloed heeft. Uit het gemiddelde van al de waarnemingen van 1855 tot 1912 verkreeg ik voor de waterhoogten, gerangschikt naar de phasen van eene periodieke beweging in 438.096 dagen, die telkens een maand van elkander verwijderd zijn, de volgende getallen:

— 18.0 m.m.
— 4.8
+ 13.9
+ 8.6
— 4.4
— 0.7
— 5.3
— 2.9
+ 21.1
+ 17.1
— 5.6
— 0.9
1.6
16.7

Ook in deze rij is van een periodiek verloop in het tijdvak van 438 dagen weinig te bespeuren.

Eindelijk heb ik de gemiddelde waterhoogten gerangschikt naar de phasen van eene periode van 440,872 dagen, die het 16-voud is van de periode van den maandmaansvloed Mm, welke 27,5545 dagen bedraagt. Het is duidelijk, dat zich de invloed van dit getij op de tweemaandsgemiddelden slechts in zeer geringe mate zal doen gevoelen, daar deze de gemiddelden zijn van twee geheele perioden of 55,11 dagen en 5,7 dag. De periodieke verandering in die maandgemiddelden zal op weinig na $^1/_{16}$ zijn van die volgens het werkelijke getij Mm.

Na rangschikking der tweemaandsgemiddelden en samenvoeging verkrijgt men voor de waterhoogten op 14 verschillende tijdstippen met tusschentijden van een maand:

—	2,6 mm.
—	7,2
—	7,3
+	3,4
+	7,2
+	9,4
+	7,1
+	3,7
+	12,2
+	8,0
—	13,2
	20,8
	4,3
+	4,3

De periodieke gang is hierin onmiskenbaar, en zoo men uit deze getallen de amplitude bepaalt van het Mm.-getij zelf, verkrijgt men voor de amplitude 118,0 mm., terwijl ik vroeger uit de waarnemingen van 1892 voor die amplitude 83,4 mm. vond. (Verslagen Kon. Akad. v. Wet. Deel III, pag. 197). De overeenkomst is bevredigend, als men nagaat, dat de fout in de waargenomen waarden in bovenstaande reeks ongeveer 16 maal vergroot in die amplitude overgaat.

Deze verschillende beschouwingen geven mij grond, om de gevonden waarde voor de periodieke verandering der gemiddelde waterhoogten in het tijdvak van 431.24 dagen, binnen de grenzen der waarschijnlijke fouten, als juist aan te nemen.

De waarschijnlijke fout der amplitude 4,42 is $\pm$1,93; de waarschijnlijkheid dat die amplitude ligt tusschen 0 en 8,84 mm. is dus op 7 te stellen.

7. Welk is nu echter het verband van deze verandering in de waterhoogte en de verandering in den stand van de pool? Zoo de hoogte van het water telkens in overeenstemming was met den stand van de pool, zou de laagste stand van het water op een bepaalde plaats telkens overeenstemmen met het maximum van de poolshoogte op die plaats.

In de formule voor de periodieke verandering in de waterhoogte is $\varphi = 0$ voor 1 Jan. 1855 = 2398585 Juliaansche datum, en daar de dagelijksche verandering van φ per dag 0°,83478 bedraagt, kan men de formule voor de hoogte van het water op een dag, waarvan de Juliaansche datum t is, voorstellen door:

$$h = 4{,}42 \; Sin \; \{(t - 2398585 + 209{,}1) \; 0^\circ{,}83478\}$$

$$=$$

$$h = 4{,}42 \; Sin \; \{(t - 2398375{,}9) \; 0^\circ.83478\}.$$

De waterhoogte is het grootste als de uitdrukking onder het sinusteeken 90° is, men vindt dan:

Maximum waterhoogte voor $t = 2398483{,}7$,
Minimum „ „ $t = 2398699{,}3$

en, zoo men daaraan toevoegt $23 \times 431.25 = 9918{,}7$, vindt men

Minimum waterhoogte voor $t = 2408618{,}0$.

Volgens Zwiers (Verslag K. Akad. v. Wet. XX pag. 161) is de Juliaansche datum voor de maximum poolshoogte voor Greenwich 2408580, en zoo men deze corrigeert voor het lengteverschil Greenwich-Helder, is de datum voor de maximum poolshoogte te Helder 2408585,7, hetgeen met den datum van de minimum waterhoogte slechts een verschil van 32,3 dag oplevert.

Zoo de verandering van de poolshoogte werkelijk de oorzaak is van de verandering van den zeestand, zal er eenige tijd verloopen tusschen de maximum poolshoogte en den laagsten waterstand, hoeveel die zal bedragen is niet theoretisch te bepalen, hij hangt van de configuratie der continenten af, maar het gevondene geringe verschil is een argument ten gunste van de meening, dat er verband bestaat tusschen beide verschijnsels.

We willen nu nagaan, welke de betrekking is tusschen de amplitude van het 431-daagsche getij en de grootte der poolbeweging. De afstand van een punt van de aardellipsoïde tot het aardmiddelpunt wordt bij benadering uitgedrukt door:

$$log \, \varrho = C + {}^1/_2 \, M \, \alpha \, Cos \, 2 \, \varphi$$

als α de afplatting is, en de straal van den equator gelijk één wordt aangenomen. Indien de pool zich in de richting van den meridiaan van dit punt $\Delta \varphi$ verplaatst, zoodat de poolshoogte wordt $\varphi + \Delta \varphi$,

en het vloeibare en vaste deel van de aarde konden zich dadelijk zooveel vervormen dat beide ten opzichte van de nieuwe as dezelfde gedaante verkregen als ze eerst ten opzichte van de oorspronkelijke as bezaten, dan zou de afstand van dat punt tot het aardmiddelpunt veranderen met het bedrag $\Delta \varrho$, gegeven door:

$$\Delta \varrho = - \varrho \, \alpha \, Sin \, 2 \varphi \, \Delta \varphi$$

Nemen we voor ϱ eene gemiddelde waarde van 6367000 meter, voor α $\frac{1}{297}$ aan, zoo is, als $\Delta \varphi$ in seconden is uitgedrukt:

$$\Delta \varrho = 104 \, Sin \, 2 \varphi \, \Delta \varphi \text{ mm.}$$

De amplitude $\Delta \varphi$ der poolbeweging schijnt veranderlijk te zijn, zooals uit het onderzoek van Dr. Zwiers bleek; als gemiddelde waarde neem ik $\Delta \varphi = 0''.16$, dan is voor den Helder met eene breedte van omstreeks 53°:

$$\Delta \varrho = 16 \text{ mm.}$$

De waterverplaatsing, die voor deze verandering van het zeeoppervlak noodig is, zal echter door de attractie van de aarde verminderd worden, Newcomb schat in zijn stuk (M. N. R. S. Vol. 52 p. 336) dat de verplaatsing slechts half zoo groot is, $\Delta \varrho$ zou in dit geval omstreeks 8 mm. bedragen.

De waterhoogte wordt echter gemeten ten opzichte van de vaste aarde, zoodat men, om de relatieve hoogteverandering van het water te kunnen bepalen, ook de vervorming van de vaste aarde moet kennen, die natuurlijk afhangt van hare vastheid. In mijne vroegere verhandeling van 1894 had ik uit zeer globale schattingen en zeer oppervlakkige theoretische beschouwingen afgeleid, dat de amplitude der waterbeweging ongeveer 4.5 mm. zou zijn. Ik durf echter zulk eene theoretische afleiding niet meer te geven, vooral omdat zoo weinig met betrekking tot de vastheid van de aarde bekend is; terwijl toch Schweydar uit waarnemingen met horizontaalslingers te Potsdam voor den elasticiteitscoëfficient van de aarde vond

$$17.6 \times 10^{11},$$

leidde Haid uit Karlsruhe op volkomen gelijksoortige wijze uit waarnemingen met horizontaalslingers te Freiberg en te Durlach voor die elasticiteitscoëfficient eene veel kleinere waarde af, namelijk:

$$3.2 \times 10^{11} \text{ en } 3.0 \times 10^{11}.$$

Bij deze groote onzekerheid, die nog met betrekking tot de elasticiteit der aarde bestaat, zijn schattingen vrij waardeloos, en kunnen we alleen constateeren dat de theoretische waarde van de amplitude der waterbeweging van dezelfde orde is als die, welke uit de waarnemingen is afgeleid.

Een en ander bevestigt de meening, dat de waterbeweging in 431.24 dagen, zooals zij uit de waarnemingen is afgeleid, binnen de grenzen der waarschijnlijke fouten reëel is, en dat zij een gevolg is van de poolbeweging.

Het komt mij van belang voor dergelijke berekeningen ook op andere lange reeksen van waterhoogten toe te passen, daar ze een bijdrage kunnen leveren voor de bepaling van den elasticiteitscoëfficiënt der aarde.

Physiologie. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON doet eene mededeeling: *„Het electrocardiogram van het foetale hart."*

In 1906 publiceerde CREMER in de Münch. Med. Woch een electrocardiogram van een menschelijk foetus in utero, bij een vrouw in de laatste zwangerschapsperiode opgenomen. De curve vertoonde schommelingen, afkomstig van het hart van de moeder, en daartusschen waren schommelingen te zien door het foetale hart opgewekt. Deze laatste waren vrij eenvoudig, doch gaven vermoedelijk geen juist beeld van de werkelijke verhoudingen. De onderzoekingen van CREMER zijn later door anderen herhaald en aangevuld.

Het lag voor de hand om te trachten nog op andere wijze eenig inzicht te verkrijgen in de eigenaardigheden die het foetale electrocardiogram aanbiedt, en wel door dit te onderzoeken bij kippenembryonen. Dat gedeeltelijk uitgebroeide kippeneieren cardiogrammen kunnen leveren, is trouwens aangetoond door ZWAARDEMAKER, die een dergelijk embryonaal electrocardiogram gepubliceerd heeft.

Ruim een jaar geleden ben ik met het onderzoek van kippenembryonen begonnen, doch daar dit onderzoek door verschillende omstandigheden eenige malen werd afgebroken, is het op dit oogenblik nog niet volledig. Toch meen ik enkele der gevonden resultaten te mogen mededeelen.

Bij een kippenembryo kan in den regel reeds 60 uren na het begin der bebroeiing een duidelijk pulseerende buisvormige hartaanleg worden waargenomen. Het gelukte mij tot dusverre echter niet in een zoo vroeg stadium eenig electrisch verschijnsel te registreeren. De oorzaak moet gezocht worden in een tweetal feiten. Vooreerst is de grootte der eventueel aanwezige electromotorische krachten buitengewoon gering; doch bovendien is de electrische geleidingsweerstand van de eiwit- en vethoudende massa waarin het hart opgesloten is, zoo hoog, dat alleen daardoor reeds de gevoeligheid van den snaargalvanometer te kort schiet. Ik heb trouwens

ook te vergeefs getracht met den snaarelectrometer eenige electrische schommeling te registreeren.

In de laatste dagen van de eerste week kunnen gewoonlijk zonder bijzondere moeite electrische schommelingen isochroon met de hartswerking zichtbaar gemaakt worden. De schommelingen verloopen vrij regelmatig (fig. 1)

Fig. 1.

en vertoonen een zeer eenvoudigen vorm. Het opstijgend gedeelte verloopt vrij langzaam opwaarts, terwijl het neerdalend gedeelte spoediger daalt. Op de daling volgt onmiddellijk, zonder pauze een nieuwe stijging enz. Eenig verschil tusschen de opvolgende schommelingen valt niet waar te nemen. De maximale electromorische kracht bij deze schommelingen bedraagt ongeveer 20 à 30 mikrovolt.

Den 8^{en} dag is het electrocardiogram reeds duidelijk gedifferentieerd, d. w. z. in plaats van een continue reeks van volkomen op elkaar gelijkende schommelingen, vinden wij, dat de schommelingen verdeeld kunnen worden in groepen van drie, welke klaarblijkelijk telkens bij elkaar behooren (fig. 2).

Fig. 2.

Van elke groep, welke bij een enkele hartscontractie behoort, hebben de twee eerste schommelingen dezelfde richting en de laatste een tegenovergestelde richting. De eerste dier drie toppen is veelal iets hooger dan de andere. Ik meen te mogen aannemen dat de drie genoemde schommelingen inderdaad de beteekenis hebben van de P, R en T-toppen in het volwassen cardiogram. De hoogste electromotorische kracht, die van den P-top, bedraagt ongeveer 50 à 60 mikrovolt. De duur van den P-top is vrij lang, van de orde van $^1/_{15}$ seconde. De R-top is iets korter van duur. Op enkele electrocardiogrammen meen ik reeds een aanduiding van de Q. en S. verheflingen te vinden. De T-top neemt een tijd van 0,15—0,18 seconden in beslag.

Omtrent de belangrijke kwestie, op welke wijze uit het ongedifferentieerde electrocardiogram van vóór den 7^{en} dag het gedifferentieerde van den 8^{en} dag en later ontstaat, en waaraan deze differentiatie is toe te schrijven, durf ik mij nog niet uit te spreken.

Na den 8^{en} dag wordt het electrodiagram voortdurend krachtiger. Het vertoont in verband met den opbouw van het hart en het vaat-

systeem met elken dag duidelijker de eigenaardigheden die later het cardiogram van het jongeboren dier bezit, en die een zekere overeenstemming met het cardiogram van de grootere zoogdieren of den mensch vertoonen.

Op den 12^{en} en 14^{en} dag kunnen uiterst krachtige electrocardiogrammen, (fig. 3) afgeleid worden, waarbij reeds elektromotorische

Fig. 3.

krachten van 0.5 millivolt werkzaam zijn. Van dien tijd af stijgt de maximale elektromotorische kracht betrekkelijk minder snel tot den tijd dat het kuiken uitloopt. In de laatste week treedt geen vormverandering van eenige beteekenis meer op (fig. 4).

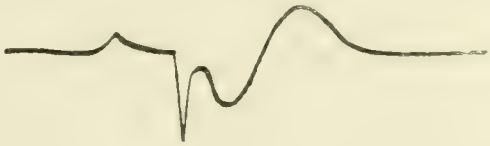


Fig. 4.

Bij mijn onderzoek, waarvan ik hierboven het voornaamste in grove trekken mededeelde, kwamen nog talrijke kleine eigenaardigheden voor den dag. Zoo vond ik op een curve van den 14^{en} dag een duidelijke biphasische schommeling als representant van den P-top, waardoor het cardiogram een ietwat meer gecompliceerden bouw verkrijgt. (fig. 5). Zoo wordt ook een kleine complicatie

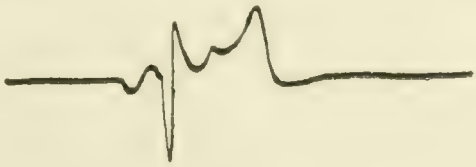


Fig. 5.

veroorzaakt door een meer saamgestelden bouw van den T-top, die in plaats van een enkele verheffing eveneens een neiging tot een biphasische schommeling vertoont, die direct uit den S-top schijnt te ontspringen (fig. 4 en 5). Tegenover dezen meer gecompliceerden bouw worden eenige malen ook eenvoudigere complexen aangetroffen, waarbij niet meer dan twee elementaire toppen zouden kunnen worden onderscheiden.

Behalve deze afwijkingen van de gewoonlijk waargenomen vormen werden ten slotte nog enkele veranderingen gevonden, die van

pathologischen aard schijnen te zijn. De voornaamste hiervan is het optreden van blokverschijnselen, waarbij soms zelfs geïsoleerde p-toppen zichtbaar werden. Ook de in fig. 6. afgebeelde vorm schijnt mij

Fig .6.

toe een pathologischen vorm te vertoonen. De pathologische processen hebben in al deze gevallen vermoedelijk hun ontstaan te danken, hetzij aan temperatuur-veranderingen, hetzij aan beleedigingen tijdens het praepareeren.

Scheikunde. — De Heer VAN ROMBURGH biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. H. R. KRUYT: *„De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de stabiliteit van suspensoïden"*.

(Mede aangeboden door den Heer SCHREINEMAKERS).

In de kolloïdchemische literatuur vindt men algemeen aangegeven, dat electrolyten van grooten invloed, niet-electrolyten van geen invloed zijn op de stabiliteit van suspensoïden, wanneer die niet-electrolyten tenminste zelve niet weer kolloïden zijn. BODLÄNDER [1]) vond nl. dat het sedimenteeren van kaolinsuspensies door electrolyten zeer werd versneld, „dagegen sind die Nichtleiter wirkungslos". En FREUNDLICH [2]) geeft van een reeks organische stoffen op, dat zij „im grossen Ueberschuss, selbst bei tagelanger Einwirkung, keinen Einfluss auf die Beständigkeit des Arsensulfidsols ausübten". Intusschen blijkt daaruit slechts, dat deze stoffen zelve niet rechtstreeks uitvlokkend werken.

Stelt men zich echter op het standpunt der fraaie theorie, door FREUNDLICH ontwikkeld [3]), dan is zulk een volkomen ontbreken van eenigen invloed op de stabiliteit ongerijmd. Wanneer toch de stabiliteit bepaald wordt door de electrische lading van het deeltje (HARDY [4]), BURTON [5]) en deze lading door de selectieve ionenadsorptie (FREUNDLICH l. c.) ontstaat, dan kan een oorzaak, die invloed op de adsorptie uitoefent, niet neutraal zijn tegenover de stabiliteit.

[1]) Nachr. Göttingen 1893, 267.
[2]) Diss. Leipzig, 1903, pag. 13, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
[3]) Zie zijn Kapillarchemie, Leipzig 1909.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 (1900).
[5]) Phil. Mag. [6] **12**, 472 (1906).

Een geadsorbeerde stof nu wordt door een andere geadsorbeerde stof verdrongen en wel sterker naarmate die tweede stof zelve tot een hooger bedrag geadsorbeerd wordt [1]); voegt men aan een suspensoid-systeem dus een stof toe, die zelve steeds sterk geadsorbeerd wordt, dan zou het toch verwonderlijk zijn, indien zij de stabiliteit van het stelsel ongewijzigd liet.

Een maat voor de stabiliteit van een stelsel hebben wij in het algemeen in de grenswaarde [2]). Intusschen is het goed er zich rekenschap van te geven in hoeverre wij daaraan in dit verband waarde hebben te hechten. Volkomen uitvlokking vindt in korten tijd plaats, wanneer van een toegevoegden electrolyt juist zooveel geadsorbeerd wordt, dat het kolloïd „isoelectrisch" geworden is. Ook deze adsorptie nu zal door een toegevoegde stof gewijzigd worden.

Hebben wij b.v. een As_2S_3-sol, dan bestaat dit uit in water gedispergeerde zwavelarseendeeltjes, die bij de bereiding zwavelwaterstof zoodanig geadsorbeerd hebben, dat er een electrische dubbellaag gevormd is en wel zoo, dat de laag der S''-ionen aan de zijde van het vaste deeltje, de $H^{\cdot}$-ionenlaag aan die der vloeistof ligt. Voegt men nu een stof A toe, die positief geadsorbeerd wordt, dan zal de toestand dier dubbellaag gewijzigd worden, doordat A zoowel H_2S, S'' als $H^{\cdot}$ verdringt. Bij het uitvlokken door een electrolyt, b.v. $BaCl_2$, heeft nu ook adsorptie plaats van $BaCl_2$, $Ba^{\cdot\cdot}$ en Cl' en de grenswaarde is bereikt, wanneer de hoeveelheden $Ba^{\cdot\cdot}$ en S'' aequivalent zijn [3]). Maar ook dit adsorptieproces ondergaat een soortgelijken invloed van de stof A. De verandering van de grenswaarde onder invloed van A ontstaat dus als resultante van die beide werkingen. Wellicht zouden die elkander juist opheffen? Dat schijnt wel steeds een onuitgesproken onderstelling geweest te zijn. Hoewel wij nu omtrent de verdringing in de grenslaag nog niet veel weten, scheen mij zulk een symmetrie niet waarschijnlijk en daarom werd onderstaand onderzoek, voorloopig ter orienteering, uitgevoerd.

De bij te mengen stof moet sterk positief geadsorbeerd worden en zij moet dus volgens het principe van Gibbs de oppervlaktespanning sterk verlagen. Wel is waar moet daarvoor in dit verband met de oppervlaktespanning vast-vloeibaar rekening gehouden worden en is de meting daarvan vooralsnog nagenoeg ontoegankelijk, maar de ervaring heeft tot nog toe geleerd (en theoretisch is zoo iets ook wel te verwachten), dat de oppervlaktespanning vloeistof-damp in het algemeen symbaat moet verloopen met die voor vast-vloeistof. Als sterk

[1]) Vgl. Freundlich en Masius, Gedenkboek van Bemmelen (Helder 1910), 88.

[2]) Hiermede wordt het Duitsche woord „Schwellenwert" vertaald.

[3]) Cf. Whitney en Ober, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902).

adsorbeerbare componenten waren dus te kiezen zulke stoffen, die de oppervlaktespanning van water sterk verlagen.

De hieronder medegedeelde onderzoekingen werden dus verricht om in eerste instantie het bestaan van den invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de grenswaarde te constateeren. Ze werden dus aan een willekeurig kolloïd, As_2S_3 sol, met een willekeurigen electrolyt, $BaCl_2$, uitgevoerd onder toevoeging van stoffen, die in verschillende mate de oppervlaktespanning van water verlagen, nl. allereerst Isoamylalcohol, Isobutylalcohol, Propyl- en Aethylalcohol, waarvan de σ-c-lijnen (σ oppervl. spann., c molec. conc.) door TRAUBE[1]) waren bepaald.

TABEL I. *Isoamylalcohol.*

Conc. van den alcohol	Grenswaarde		Grensw. omgerekend
	water	alc. mengsel	
0	1.08	—	1.00
66	1.08	1.16	1.07
78	1.07	1.32	1.23
92	1.07	1.38	1.29

TABEL II. *Isobutylalcohol.*

0	0.87	—	1.00
101	0.87	0.96	1.10
201	0.87	1.02	1.17
302	0.87	1.13	1.30

TABEL III. *Propylalcohol.*

0	0.92	—	1.00
197	0.92	1.06	1.15
393	0.92	1.14	1.24
787	0.92	1.30	1.41

TABEL IV. *Aethylalcohol.*

0	0.87	—	1.00
1560	0.87	0.97	1.12

[1]) Lieb. Ann. d. Chem. **265**, 27 (1891).

Aan 10 ccm sol werd onder omschudden 5 ccm toegevoegd eener oplossing der organische stof (resp. water voor de blanco bepalingen, die telkens herhaald werden) en ongeveer 15 min. later 1 ccm eener $BaCl_2$-oplossing.

Vervolgens werd weer omgeschud, twee uur later nog eens en dan als grenswaarde de $BaCl_2$ conc. vastgesteld, die de volledige uitvlokking nog juist niet bewerkstelligen kon. De grenswaarden hebben geen grootere onzekerheid dan twéé eenheden in de tweede decimaal.

In de tabellen zijn de concentraties aangegeven, betrokken op het totaal-eindvolume, en wel in millimolen per Liter. In de laatste kolom zijn de grenswaarden zoodanig omgerekend, dat die waarde voor zuiver water op 1.00 is gesteld. (Zie tabel I—IV).

Uit deze tabellen blijkt dus inderdaad een invloed der alcohol-concentratie op de grenswaarde; deze invloed bleek voor de verschillende alcoholen uiteen te loopen en een vergelijking was dus gewenscht met hun invloed op de capillariteit van water, met hun adsorbeerbaarheid dus, en zoodoende met hun verdringingsvermogen.

Deze vergelijking kan gemakkelijk geschieden met behulp der onderstaande fig., opgesteld naar gegevens van Traube l. c. (De lijn voor phenol komt straks ter sprake). σ_{H_2O} is daarin op 76.0 gesteld.

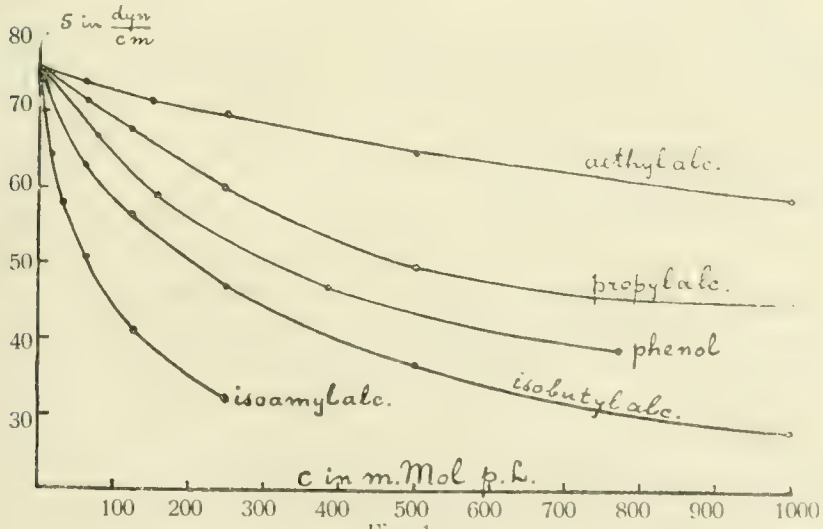


Fig. 1.

Uit de Tabellen I—IV nu ziet men, dat de volgorde, waarin vergrooting der grenswaarde plaats heeft t. o. v. de bijgemengde stoffen is: isoamyl-, isobutyl-, propyl- en aethylalcohol, terwijl de

volgorde voor het vermogen tot verlaging der oppervlaktespanning blijkens de figuur dezelfde is.

Dit resultaat sluit zich dus ongetwijfeld aan de adsorptietheorie aan. Er blijft echter de vraag te beantwoorden, waarom de toegevoegde stoffen de grenswaarde *verhoogen*. Ook dat was intusschen te verwachten op grond van de wijze, waarop verdringing plaats heeft, blijkens het onderzoek van FREUNDLICH en MASICS (l. c.). Zij vonden nl. het volgende: De stof A worde geadsorbeerd volgens de vergelijking:

$$\frac{x}{m} = a c^{\frac{1}{n}}$$

of gelogarithmeerd

$$\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log c$$

(x de geadsorbeerde hoeveelheid, m de hoeveelheid adsorbens, c de concentratie der vloeistof in evenwicht, a en n constanten).

Wordt nu een stof B toegevoegd in bepaalde concentratie, dan heeft de adsorptie van A plaats volgens een vergelijking

$$\log \frac{x'}{m} = \log a' + \frac{1}{n'} \log c$$

Het onderzoek leerde nu dat steeds $\frac{1}{n'} < \frac{1}{n}$ is. Daar de afhankelijkheid van $\log \frac{x}{m}$ t. o. v. $\log c$ door een rechte lijn wordt voorgesteld, ziet men gemakkelijk in, dat de verkleinde richtingscoëfficiënt een sterkere verdringing van A door B bewerkt in de hoogere dan in de lagere concentraties van A.

Wordt nu in de bovenbeschreven proeven de alcohol toegevoegd aan het sol, dan is de concentratie der vloeistof aan stabiliseerend ion uiterst gering in vergelijking met de concentratie van $BaCl_2$, als de grenswaarde is bereikt. Neemt men nu aan, dat de adsorptie dezer beide stoffen op zich zelve ongeveer gelijk is, dan is gemakkelijk in te zien, dat de verdringende invloed de *lading* van het deeltje in veel geringer mate storen zal dan de *omlading*. Vandaar een *verhooging* der grenswaarde.

Intusschen zal men goed doen met verdere theorie te wachten tot het bovengegeven materiaal uitbreiding ondergaan heeft, zoowel door onderzoek van meerdere kolloïden en toegevoegde organische stoffen als van andere (speciaal uni- en trivalente) uitvlokkende ionen. Met dit onderzoek heb ik dan ook reeds een aanvang gemaakt. Daarbij is mij alreeds het volgende gebleken: aromatische stoffen worden

steeds veel sterker geadsorbeerd, dan haar invloed op de oppervlaktespanning zou doen vermoeden [1]). Ik bepaalde stalagmometrisch de σ, c-figuur voor phenol (ook in de fig. aangegeven); hoewel zij tusschen die van isobutyl- en propylalcohol bleek te liggen, is de invloed der toevoeging van phenol grooter dan die van isobutylalcohol, juist dus als te verwachten was. Ook dit onderzoek wordt, mede in verband met rechtstreeksch onderzoek der adsorptie van de toegevoegde stoffen, voortgezet.

Uitvoeriger onderzoek in verschillende richting schijnt mij te meer gewenscht, daar de resultaten licht kunnen brengen in verscheidene andere vraagstukken der kolloïdchemie. Op een en ander hoop ik te zijner tijd nader terug te komen.

Merkwaardig zijn de verkregen resultaten intusschen reeds in verband met de onderzoekingen van H. Lachs en L. Michaëlis [2]), die meenen, dat oppervlak-aktieve niet-electrolyten geen invloed uitoefenen op de adsorptie van electrolyten; het bovenbeschreven onderzoek echter doet vermoeden, dat, al zijn die twee soorten stoffen in deze ook niet zonder meer aan elkander gelijk te stellen, verdringing nochtans plaats heeft. Het effect der verdringing schijnt intusschen aan de meer rechtstreeksche meting te ontsnappen, hier echter door metingen der grenswaarden aan 't licht te treden. Zoodoende konden de genoemde onderzoekers slechts voor isoamylalcohol een verdringingseffet constateeren, voor den alcohol dus, die ook blijkens bovenstaand onderzoek de sterkste verdringende werking uitoefent.

Utrecht, Maart 1913. van 't Hoff-*Laboratorium*.

Wiskunde. — De Heer Cardinaal biedt eene mededeeling aan van den Heer W. A. Versluys: „*Over een klasse van oppervlakken met algebraïsche asymptotische lijnen.*"

(Mede aangeboden door den Heer Jan de Vries).

§ 1. Laat een ruimtekromme $C\begin{pmatrix} p, q, s \\ a, b, c \end{pmatrix}$ gegeven zijn door de vergelijkingen:

$$x = at^p \quad , \quad y = bt^q \quad , \quad z = ct^s , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin t de veranderlijke parameter is; a, b en c constanten, en p, q en s geheele positieve getallen zijn, welke geen gemeenschap-

[1]) Men zie bv. I. Traube, Verh. d. deutschen physik. Ges. **10**, 880 (1908). In de Tabel op pag. 901 neemt Aniline, de eenige aromatische verbinding, een geheel bijzondere positie in.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 1 (1911).

pelijken deeler bezitten. In het algemeen wordt verondersteld

$$p < q < s.$$

Geeft men a, b en c alle mogelijke waarden, dan verkrijgt men een stelsel van ∞^3 krommen, dat aangeduid zal worden als *het stelsel* $C(p, q, s)$. Elke kromme van dit stelsel gaat door den oorsprong en door het punt op oneindig der Z-as; door elk ander punt der ruimte gaat één kromme van het stelsel $C(p, q, s)$. De kromme bepaald door het punt A zal aangeduid worden door $C_A(p, q, s)$ of door C_A.

Zij $P_1(x_1, y_1, z_1)$ het punt der kromme $C\begin{pmatrix} p, q, s \\ a, b, c \end{pmatrix}$ correspondeerende met de parameterwaarde $t = t_1$, dan is

$$x_1 = a t_1^p \quad , \quad y_1 = b t_1^q \quad , \quad z_1 = c t_1^s.$$

De vergelijking van het oscilatievlak in P_1 aan C_{P_1} is:

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ p\, a\, t_1^{p-1} & q\, b\, t_1^{q-1} & s\, c\, t_1^{s-1} \\ p\,(p-1)\, a t_1^{p-2} & q\,(q-1)\, b t_1^{q-2} & s\,(s-1)\, c t_1^{s-2} \end{vmatrix} = 0,$$

of herleid

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ p x_1 & p y_1 & s z_1 \\ p^2 x_1 & q^2 y_1 & s^2 z_1 \end{vmatrix} = 0,$$

of uitgewerkt

$$\frac{s-q}{p}\left(\frac{x}{x_1} - 1\right) + \frac{p-s}{q}\left(\frac{y}{y_1} - 1\right) + \frac{q-p}{s}\left(\frac{z}{z_1} - 1\right) = 0 \quad . \quad . \quad (2)$$

Stelt men

$$\frac{s-q}{p} = P \quad , \quad \frac{p-s}{q} = Q \quad , \quad \frac{q-p}{s} = S, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en vervangt $P + Q + S$ door de daaraan gelijke waarde $-PQS$, dan wordt de vergelijking van het oscilatievlak:

$$P\frac{x}{x_1} + Q\frac{y}{y_1} + S\frac{z}{z_1} + PQS = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

§ 2. Stellen wij nu de vraag; hoe moeten de drie functies q_1, q_2, q_3 gekozen worden opdat de ruimtekromme

$$x = q_1(u) \quad , \quad y = q_2(u) \quad , \quad z = q_3(u).$$

in het punt $P_1(x_1, y_1, z_1)$, correspondeerende met den parameter u_1, tot vergelijking van het oscilatievlak heeft de vergelijking (2).

De gezochte ruimtekromme q moet het vlak (2) driemaal snijden in het punt met parameter $u = u_1$, m.a.w. de vergelijking:

$$P\begin{pmatrix} \varphi_1(u) & 1 \\ x_1 & \end{pmatrix} \quad Q\begin{pmatrix} \varphi_2(u) & \\ y_1 & \end{pmatrix} \quad S\begin{pmatrix} \varphi_3(u) & 1 \\ z & \end{pmatrix} = 0$$

moet drie wortels $u = u_1$ bezitten.

Dit geeft de voorwaarden:

$$P\frac{\varphi'_1(u_1)}{\varphi_1(u_1)} + Q\frac{\varphi'_2(u_1)}{\varphi_2(u_1)} + S\frac{\varphi'_3(u_1)}{\varphi_3(u_1)} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$P\frac{\varphi''_1(u_1)}{\varphi_1(u_1)} + Q\frac{\varphi''_2(u_1)}{\varphi_2(u_1)} + S\frac{\varphi''_3(u_1)}{\varphi_3(u_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Daar aan de vergelijking (5) voldaan moet worden door iedere waarde van u_1 zoo moet de eerste afgeleide functie van het eerste lid ook nul zijn. Door rekening te houden met (6) geeft dit:

$$P\left\{\frac{\varphi'_1(u_1)}{\varphi_1(u_1)}\right\}^2 + Q\left\{\frac{\varphi'_2(u_1)}{\varphi_2(u_1)}\right\}^2 + S\left\{\frac{\varphi'_3(u_1)}{\varphi_3(u_1)}\right\}^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

De vergelijkingen (5) en (7) moeten nu gelden voor iedere waarde van u en geven de twee stel oplossingen:

$$\frac{\varphi'_1(u) : \varphi_1(u)}{p} = \frac{\varphi'_2(u) : \varphi_2(u)}{q} = \frac{\varphi'_3(u) : \varphi_3(u)}{s} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

en

$$\frac{\varphi'_1 : \varphi_1}{p(-p+q+s)} = \frac{\varphi'_2 : \varphi_2}{q(p-q+s)} = \frac{\varphi'_3 : \varphi_3}{s(p+q-s)} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Stelt men nu de drie gelijke verhoudingen (8) gelijk aan $\psi(u)$ dan vindt men

$$\varphi_1 = ae^{p\int\psi(u)\,du}$$

en $\int\psi(u)\,du$ vervangend door t.

$$x = \varphi(u) = at^p \quad , \quad y = bt^q \quad , \quad z = ct^s,$$

dus een kromme van het stelsel $C(p, q, s)$.

Evenzoo geven de verhoudingen (9)

$$x = \alpha\tau^{p_1} \quad , \quad y = \beta\tau^{q_1} \quad , \quad z = \gamma\tau^{s_1},$$

dus nog een tweede kromme behoorende tot een stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ waarin:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p(-p+q+s) \\ q_1 &= q(p-q+s) \\ s_1 &= s(p+q-s) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Dit geeft de stelling

Vergelijking (2) *is de vergelijking van het osculatievlak in het willekeurig gekozen punt* $P_1(x_1, y_1, z_1)$ *aan de kromme* $C_{P_1}(p, q, s)$, *zoowel als aan de kromme* $C_{P_1}(p_1, q_1, s_1)$.

Men vindt ook gemakkelijk voor de vergelijking van het osculatie-vlak in P_1 aan de kromme $C_{P_1}(p_1, q_1, s_1)$

$$\frac{s_1-q_1}{p_1}\left(\frac{x}{x_1}-1\right)+\frac{p_1-s_1}{q_1}\left(\frac{y}{y_1}-1\right)+\frac{q_1-p_1}{s_1}\left(\frac{z}{z_1}-1\right)=0$$

zoodat

$$P_1 = \frac{s_1-q_1}{p_1} = \frac{q_1-p_1}{s_1} = -P$$

en evenzoo

$$Q_1 = -Q \quad , \quad S_1 = -S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

§ 3. *Bepaling.* Het stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ heet het *complementaire* van het stelsel $C(p, q, s)$.

Bepaalt men het complementaire stelsel van het stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$, dan vindt men het stelsel $C(p, q, s)$ terug, daar

$$p_1(-p_1+q_1+s_1) = p(-p+q+s)(p-q+s)(p+q-s),$$
$$q_1(p_1-q_1+s_1) = q(-p+q+s)(p-q+s)(p+q-s),$$
$$s_1(p_1+q_1-s_1) = s(-p+q+s)(p-q+s)(p+q-s).$$

Er treedt dus slechts een uitzondering op indien

$$(-p+q+s)(p-q+s)(p-q+s) = 0.$$

Voor $p < q < s$ kan dit slechts gebeuren doordat $p+q-s=0$ is. In dit uitzonderingsgeval heeft men $s_1 = 0$, $p_1 = q_1$ en het stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ is het stelsel der rechten, die de Z-as en de lijn op oneindig in het vlak $z = 0$ ontmoeten.

Is $s < p+q$ dan is s_1 positief, is $s > p+q$ dan is s_1 negatief; p_1 en q_1 zijn steeds positief.

Is $p = 0$ dan is ook $p_1 = 0$; het stelsel $C(p, q, s)$ en het complementaire stelsel zijn beide stelsels vlakke krommen, gelegen in vlakken $x =$ constant.

Zijn van de drie getallen p, q en s er twee gelijk b.v. $p = q$, dan heeft men $p_1 = q_1 = ps$ en zoowel het stelsel $C(p, q, s)$ als het complementaire bestaat uit vlakke krommen gelegen in vlakken door de Z-as.

Men verifieert onmiddellijk de identiteiten:

$$\left.\begin{aligned} pP+qQ+sS &= 0, \\ p^2P+q^2Q+s^2S &= 0. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Evenzoo heeft men:

$$p_1P_1+q_1Q_1+s_1S_1 = 0$$

en daar volgens (11) $P_1 = -P$ enz.

en ook

$$\left.\begin{aligned} p_1P+q_1Q+s_1S &= 0, \\ p_1^2P+q_1^2Q+s_1^2S &= 0. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

§ 4. Zij een oppervlak O_{cc_1} bepaald door de vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} x &= au^p v^{p_1}, \\ y &= bu^q v^{q_1}, \\ z &= cu^s v^{s_1}, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

De coördinaatlijnen $v =$ constant zijn lijnen van het stelsel $C(p,q,s)$, de coördinaatlijnen $u =$ constant zijn lijnen van het complementaire stelsel $C(p_1,q_1,s_1)$. De twee, door ieder punt $P_1(x_1,y_1,z_1)$ van O_{cc_1} gaande, coördinaatlijnen hebben in dit punt hetzelfde osculatievlak. Dit gemeenschappelijk osculatievlak gaat door de twee raaklijnen in P_1 aan de beide coördinaatlijnen, en daar deze raaklijnen respectievelijk tot richtingscoefficienten hebben

$$\left.\begin{aligned} &px_1,\ qy_1,\ sz_1, \\ \text{en}\quad &p_1x_1, q_1y_1, s_1z_1, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

zijn deze raaklijnen verschillend en is het gemeenschappelijk osculatievlak tevens het raakvlak in P_1 aan O_{cc_1}.

Dit geeft de stelling:

De twee stelsels coördinaatlijnen zijn de stelsels asymptotische lijnen op O_{cc_1} gegeven door (14).

In ieder punt P_1 op O_{cc_1} zijn de raaklijnen aan $C_{P_1}(p, q, s)$ en $C_{P_1}(p_1, q_1, s_1)$ de hoofdraaklijnen daar deze krommen de asymptotische lijnen zijn. In ieder reëel punt op O_{cc_1} zijn dus (zie (15)) de hoofdraaklijnen reëel en verschillend; dit geeft de stelling:

Alle punten op O_{cc_1} zijn hyperbolisch.

De vergelijking van het oppervlak O_{cc_1} is;

$$\left(\frac{x}{a}\right)^{Pk}\left(\frac{y}{b}\right)^{Qk}\left(\frac{z}{c}\right)^{Sk} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

waarin k is het kleinste gemeene veelvoud van de noemers van P, Q en S, (3) nadat deze breuken tot hun eenvoudigste gedaante herleid zijn. Aan deze vergelijking (16) wordt inderdaad voldaan door de waarden (14) van de coördinaten van een willekeurig punt op O_{cc_1} dus voor willekeurige waarden van u en v, daar men identiek heeft (12, 13).

$$pP + qQ + sS = 0,$$
$$p_1P + q_1Q + s_1S = 0.$$

Daar Q negatief is ($p < q < s$) kan men voor vergelijking (16) beter schrijven:

$$x^{Pk}\, z^{Sk} = By^{-Qk} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Gevolg I. De graad van het oppervlak O_{cc_1} is $(P + S)k$.

Men heeft namelijk:

$$P + Q + S = - PQS > 0,$$
$$P + S > - Q.$$

Gevolg II. De oppervlakken O_{cc_1} waarop de lijnen der stelsels $C(p, q, s)$ en $C(p, q, s)$ de asymptotische lijnen zijn vormen een bundel.

Gevolg III. De basiskromme van den bundel oppervlakken O_{cc_1} bestaat uit de zijden van den scheeven vierhoek $OX_\infty Y_\infty Z_\infty O$, ieder eenige malen geteld.

Gevolg IV. De complex der hoofdraaklijnen van den bundel oppervlakken O_{cc_1} wordt gevormd door de raaklijnen aan de krommen van het stelsel $C(p, q, s)$ en aan de krommen van het complementaire stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$.

§ 5. Zij nu omgekeerd gegeven de vergelijking van een oppervlak

$$x^L y^M z^N = B \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (18)$$

waarin L, M en N geheele getallen zijn, die geen aan alle drie gemeenen factor bezitten, dan wordt gevraagd de voorwaarde te bepalen waaraan L, M en N moeten voldoen, opdat dit oppervlak tot asymptotische lijnen hebbe de lijnen van een stelsel $C(p, q, s)$ en dus ook die van het complementaire stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$. Het is hiertoe voldoende, dat op het oppervlak (18) gelegen zijn krommen van beide stelsels; men moet dan hebben

$$\left.\begin{aligned} pL + qM + sN &= 0 \\ \text{en} \qquad p_1L + q_1M + s_1N &= 0, \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

of

$$(p+q+s)(pL+qM+sN) - 2(p^2L + q^2M + s^2N) = 0,$$

wat door (19) wordt:

$$p^2L + q^2M + s^2N = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

waarin p, q en s geheele getallen moeten zijn.

Men vindt gemakkelijk uit (19) en (20):

$$\frac{p}{q} = \frac{-LM \pm \sqrt{\{-LMN(L+M+N)\}}}{L(L+N)}.$$

Daar p en q geheele getallen zijn moeten, moet de wortel in $-LMN(L+M+N)$ reëel en rationaal zijn, dus mogen L, M en N niet alle het zelfde teeken hebben. Zij verder a^2 het grootste geheele kwadraat, dat op LMN deelbaar is en b^2 het grootste kwadraat dat op $L+M+N$ deelbaar is, zoodat $LMN : a^2$ en $(L+M+N) : b^2$ slechts priemfactoren bezitten die slechts éénmaal voorkomen in ieder, dan moet men hebben:

$$LMN : a^2 = -(L+M+N) : b^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Substitueert men de hieruit volgende waarde van $-(L+M+N)$

in de bovenstaande uitdrukking van $p:q$ dan vindt men gemakkelijk

$$\frac{p}{M(a \pm bN)} = \frac{q}{-a(L+N)} = \frac{s}{M(a \mp bL)} \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Zoodra dus L, M en N voldoen aan de voorwaarde (21) vindt men stellen getallen (p, q, s), (p', q', s') en dus ook twee stelsels krommen $C(p, q, s)$, $C(p', q', s')$ die op het oppervlak (18) liggen. Na eenige herleidingen vindt men $p' : q' : s' = p_1 : q_1 : s_1$, zooals ook uit de afleiding van (p, q, s) en (p', q', s') volgen moest. Men heeft dus de stelling:

Een oppervlak

$$x^L y^M z^N = B$$

is een oppervlak dat tot asymptotische krommen heeft krommen van de stelsels

$$C(M(a+bN), -a(L+N), M(a-bL)),$$

en

$$C(M(a-bN), -a(L+N), M(a+bL)),$$

zoodra L, M en N voldoen aan de voorwaarde

$$L + M + N = -\frac{b^2}{a^2} LMN,$$

waarin a en b geheele getallen zijn.

Het eenvoudigste voorbeeld van een oppervlak $x^L y^M z^N = B$ waarbij voldaan is aan de voorwaarde $L + M + N = -\frac{b^2}{a^2} LMN$, is de hyperbolische paraboloïde

$$xz = By.$$

De vergelijkingen (22) geven nu

$$p = 0, \; q = s \quad \text{en} \quad s_1 = 0, \; p_1 = q_1 .$$

De stelsels $C(0, 1, 1)$ en $C(1, 1, 0)$ zijn stelsels rechten, die op de paraboloïde de asymptotische lijnen zijn.

§ 6. Op ieder oppervlak O_{cc_1} liggen behalve de twee stelsels asymptotische lijnen $C(p, q, s)$ en $C(p_1, q_1, s_1)$ nog stelsels krommen, behoorende tot de stelsels

$$C(p + \lambda p_1, q + \lambda q_1, s + \lambda s_1)$$

en wel voor iedere rationale, positieve of negatieve waarde van λ. Zij namelijk $P_1(x_1, y_1, z_1)$ een punt op O_{cc_1} zoodat dus

$$x_1^{Pk} z_1^{Sk} = B y_1^{-Qk},$$

dan ligt op O_{cc_1} ieder punt der kromme

$$x = x_1 t^{p+\lambda p_1}, \quad y = y_1 t^{q+\lambda q_1}, \quad z = z_1 t^{s+\lambda s_1}.$$

daar uit de identiteiten (12, 13) volgt

$$P(p+\lambda p_1)+Q(q+\lambda q_1)+S(s+\lambda s_1)=0.$$

Zijn λ_1 en λ_2 twee willekeurige waarden van λ dan is de dubbelverhouding der vier raaklijnen in een punt P_1 op O_{cc_1}, aan de door P_1 gaande krommen der stelsels

$$C(p, q, s),\ C(p_1, q_1, s_1),\quad C(p+\lambda_1 p_1, q+\lambda_1 q_1, s+\lambda_1 s_1),$$
$$C(p+\lambda_2 p_1, q+\lambda_2 q_1, s+\lambda_2 s_1),$$

steeds gelijk aan $\lambda_1 : \lambda_2$, en dus onafhankelijk van x_1, y_1, z_1. Deze dubbelverhouding is dus over het geheele oppervlak constant.

Neemt men b. v. $\lambda_1 = 1 : (p+q+s)$,

$$\lambda_2 = (p+q+s) : (p+q+s)(p+q+s)(p+q+s),$$

dan zijn de twee stelsels krommen correspondeerende met deze twee waarden van λ, de twee stelsels $C(p^2, q^2, s^2)$ en $C(p_1^2, q_1^2, s_1^2)$.

De dubbelverhouding der raaklijnen in ieder willekeurig punt van O_{cc_1} aan de door dit punt gaande krommen van de stelsels:

$$C(p, q, s),\quad C(p_1, q_1, s_1),\quad C(p^2, q^2, s^2),\quad C(p_1^2, q_1^2, s_1^2),$$

is dus:

$$\lambda_1 : \lambda_2 = \frac{(p+q+s)(p+q+s)(p+q+s)}{(p+q+s)(p+q+s)(p+q+s)} = p_1 q_1 s_1 : pqs(p+q+s)(p+q_1+s_1).$$

Deze dubbelverhouding wordt nul of oneindig indien van de vier raaklijnen er twee samenvallen; de aan deze raaklijnen rakende krommen vallen dan ook samen. Zijn p, q en s positief en is $p < q < s$ dan wordt de dubbelverhouding slechts nul indien $s = p + q$ en slechts oneindig indien $p_1 + q_1 + s_1 = 0$. In het eerste geval vallen samen de stelsels $C(p_1, q_1, s_1)$ en $C(p_1^2, q_1^2, s_1^2)$, in het tweede geval de stelsels $C(p, q, s)$ en $C(p_1^2, q_1^2, s_1^2)$.

Zij omgekeerd een kromme van een stelsel $C(p', q', s')$ gelegen op het oppervlak O_{cc_1} dan is het steeds mogelijk een waarde van λ te vinden, zoodat het stelsel $C(p+\lambda p_1, q+\lambda q_1, s+\lambda s_1)$ samenvalt met het stelsel $C(p', q', s')$.

Er moet dus bewezen worden, dat het mogelijk is wortels λ en μ te vinden, die voldoen aan de drie vergelijkingen:

$$p+\lambda p_1+\mu p'=0,$$
$$q+\lambda q_1+\mu q'=0,$$
$$s+\lambda s_1+\mu s'=0.$$

Deze drie vergelijkingen zijn afhankelijk, daar de drie eerste leden respectievelijk vermenigvuldigd met P, Q en S te samen nul opleveren, want de kromme $C(p', q', s')$ ligt slechts op O_{cc_1} indien

$$Pp'+Qq'+Ss'=0.$$

Daar bij dit bewijs niet gebruikt is dat de twee stelsels $C(p, q, s)$

en $C(p_1, q_1, s_1)$ complementair zijn, zoo geldt deze stelling ook voor ieder oppervlak beschreven door krommen van een stelsel $C(p, q, s)$ welke een kromme van een stelsel $C(p_2, q_2, s_2)$ ontmoeten.

§ 7. Als $P_1(x_1, y_1, z_1)$ een willekeurig punt op O_{cc_1} is, dan zijn de beide regelvlakken, die O_{cc_1} osculeeren langs de door P_1 gaande kromme van het stelsel $C(p+\lambda p_1,\ q+\lambda q_1,\ s+\lambda s_1)$ de beide oppervlakken waarvan de beschrijvenden zijn de hoofdraaklijnen van O_{cc_1} in de punten dezer kromme. Deze twee osculeerende regelvlakken worden dus voorgesteld door de twee volgende stelsels vergelijkingen:

$$\left.\begin{aligned} x &= x_1 t^{p+\lambda p_1}(1+pv), \\ y &= y_1 t^{q+\lambda q_1}(1+qv), \\ z &= z_1 t^{s+\lambda s_1}(1+sv). \end{aligned}\right\} (I) \qquad \left.\begin{aligned} x &= x_1 t^{p+\lambda p_1}(1+p_1 v), \\ y &= y_1 t^{q+\lambda q_1}(1+q_1 v), \\ z &= z_1 t^{s+\lambda s_1}(1+s_1 v). \end{aligned}\right\} (II)$$

Zoodra twee oppervlakken beschreven worden door krommen van een zelfde stelsel $C(p, q, s)$ bestaat de snijkromme dezer oppervlakken alleen uit, al of niet ontaarde, krommen van dit stelsel $C(p, q, s)$, daar de door ieder gemeenschappelijk punt der beide oppervlakken gaande kromme $C(p, q, s)$ op beide moet liggen. Daar nu de beide O_{cc_1} osculeerende oppervlakken I en II zoowel als O_{cc_1} zelf beschreven worden door krommen van het stelsel $C(p+\lambda p_1,\ q+\lambda q_1,\ s+\lambda s_1)$ of korter $C(\lambda)$, zoo bestaat de snijkromme van elk dezer regelvlakken met O_{cc_1} en ook de snijkromme der twee regelvlakken onderling uit krommen van het stelsel $C(\lambda)$.

Is $\lambda = 0$, m. a. w. valt het stelsel $C(\lambda)$ samen met het stelsel $C(p, q, s)$ dan is het regelvlak I ontwikkelbaar. Valt het stelsel $C(\lambda)$ samen met het stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ zoo is het regelvlak II ontwikkelbaar.

Neemt men $\lambda_2 = -\lambda_1$ dan is de dubbelverhouding (zie § 6) $\lambda_1 : \lambda_2 = -1$, de vier raaklijnen liggen dan harmonisch. Daar de raaklijnen aan de krommen van de stelsels $C(p, q, s)$ en $C(p_1, q_1, s_1)$ de asymptoten der indicatrix zijn, zoo zijn nu de raaklijnen aan de kromme der stelsels $C(\lambda_1)$ en $C(-\lambda_1)$ twee toegevoegde middellijnen der indicatrix. De twee stelsels krommen correspondeerende met λ_1 en $-\lambda_1$ zijn dus op O_{cc_1} *toegevoegd*.

Het ontwikkelbaar regelvlak dat O_{cc_1} omhult langs een kromme van stelsel $C(\lambda_1)$ heeft dus tot vergelijkingen

$$\left.\begin{aligned} x &= x_1 (1 + v(p - \lambda_1 p_1))\, t^{p+\lambda_1 p_1}, \\ y &= y_1 (1 + v(q - \lambda_1 q_1))\, t^{q+\lambda_1 q_1}, \\ z &= z_1 (1 + v(s - \lambda_1 s_1))\, t^{s+\lambda_1 s_1}. \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Dit regelvlak is inderdaad ontwikkelbaar, daar het mogelijk is, v zoo te bepalen, dat de richtingscoëfficienten van de raaklijn aan

de kromme van het stelsel $C(\lambda_1)$ op dit regelvlak III gelegen en correspondeerende met deze waarde van v, evenredig worden met de richtingscoëfficienten van de beschrijvende rechten.

Het is inderdaad mogelijk wortels v en w te vinden, die voldoen aan de vergelijkingen:

$$p + \lambda_1 p_1 + v(p^2 - \lambda_1^2 p_1^2) + w(p - \lambda_1 p_1) = 0,$$
$$q + \lambda_1 q_1 + v(q^2 - \lambda_1^2 q_1^2) + w(q - \lambda_1 q_1) = 0,$$
$$s + \lambda_1 s_1 + v(s^2 - \lambda_1^2 s_1^2) + w(s - \lambda_1 s_1) = 0,$$

daar de som der drie eerste leden, respectievelijk vermenigvuldigd met P, Q en S, nul is.

Ook dit omhullend ontwikkelbaar regelvlak snijdt O_{cc_1} nog volgens krommen van het stelsel $C(\lambda_1)$ waartoe ook de contactkromme behoort.

§ 8. Neemt men voor λ_1 de waarde $-\frac{s}{s_1}$, dan wordt $s - \lambda_1 s_1 = 0$, en het stelsel $C(\lambda_1)$ is het stelsel $C(p(s-p), q(s-q), 0)$. Het toegevoegde stelsel, dus dat correspondeerende met de waarde $\lambda_2 = -\lambda_1 = s : s_1$, is nu het stelsel $C(pq, pq, s_1)$. Het eerste stelsel bestaat uit vlakke krommen, liggende in vlakken $z =$ constant; het tweede bestaat eveneens uit vlakke krommen, liggende in vlakken door de Z-as.

Het ontwikkelbaar regelvlak D, dat O_{cc_1} raakt volgens een kromme van het stelsel $C(p(s-p), q(s-q), 0)$ wordt beschreven door de raaklijnen aan de krommen van het stelsel $C(pq, pq, s_1)$ en heeft dus tot vergelijkingen:

$$x = x_1(1 + pqv)\, t^{p(s-p)},$$
$$y = y_1(1 + pqv)\, t^{q(s-q)},$$
$$z = z_1(1 + s_1 v);$$

waarin x_1, y_1 en z_1 voldoen aan de betrekking

$$x_1^{Pk} z_1^{Sk} = By^{-Qk}.$$

Daar het stelsel toegevoegde krommen der contactkrommen vlakke krommen zijn, waarvan de vlakken door de Z-as gaan, zoo moet, volgens de stelling van Koenigs[1]), het ontwikkelbaar regelvlak D een kegel zijn met top op de Z-as. Men verifieert gemakkelijk dat alle beschrijvenden van D door het punt $\left\{0, 0, z_1\left(1 - \frac{s_1}{pq}\right)\right\}$ gaan.

Het ontwikkelbaar regelvlak D', dat O_{cc_1} raakt volgens een kromme van het stelsel $C(pq, pq, s_1)$ heeft tot vergelijkingen:

[1]) G. Darboux, Théorie gén. des surfaces T. 1 § 91.

$$x = x_1 \{ 1 + p(s - p) v \} t^{pq},$$

$$y = y_1 \{ 1 + q(s - q) v \} t^{pq},$$

$$z = z_1 t^{s_1}.$$

De beschrijvenden van dit ontwikkelbaar regelvlak hebben een constante richting en D' is dus een omhullenden cylinder.

Voor $\lambda_1 = -p, p$, en $\lambda_1 = -q : q_1$ verkrijgt men soortgelijke resultaten. Men heeft dus de stellingen:

I. *De vlakke doorsneden van O_{cc_1} met vlakken door een ribbe van het coordinatenviervlak zijn toegevoegd aan de vlakke doorsneden met vlakken door de ribbe, die de eerste kruist.*

II. *Het ontwikkelbaar regelvlak, dat O_{cc_1} omhult volgens een kromme gelegen in een vlak gaande door een ribbe van het coordinatenviervlak, is een kegel met top liggende op de ribbe, die de eerste kruist.*

III. *Elk dezer omhullende kegels snijdt O_{cc_1} nog bovendien in krommen van hetzelfde stelsel $C(\lambda)$, waartoe ook de contactkromme behoort.* (§ 7).

§ 9. Zij $A(a, b, c)$ een willekeurig punt dan ligt de contactkromme van den raakkegel uit A aan O_{cc_1} getrokken, op O_{cc_1}, waarvan de vergelijking is

$$x^{Pk} y^{Qk} z^{Sk} = B,$$

en op het eerste poolvlak van A ten opzichte van O_{cc_1}; van dit poolvlak is de vergelijking

$$Pax^{Pk-1} y^{Qk} z^{Sk} + Qbx^{Pk} y^{Qk-1} z^{Sk} + Scx^{Pk} y^{Qk} z^{Sk-1}$$
$$- (P+Q+S) B = 0.$$

Elimineert men B uit deze twee vergelijkingen dan vindt men:

$$Payz + Qbxz + Scxy - (P+Q+S) xyz = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

De contactkromme ligt dus steeds op een kubisch oppervlak O_A^3 voorgesteld door (23). Daar de vergelijking (23) van O_A^3 onafhankelijk is van B zoo blijft O_A^3 hetzelfde voor alle oppervlakken O_{cc_1}; men heeft dus de stelling:

Trekt men uit een vast punt A raakkegels aan alle oppervlakken O_{cc_1} zoo is de meetkundige plaats der contactkrommen een kubisch oppervlak O_A^3.

Daar de raakvlakken van O_{cc_1} juist de osculatievlakken der stelsels $C(p, q, s)$ en $C(p_1, q_1, s_1)$ zijn zoo is het oppervlak O_A^3 ook de meetkundige plaats der punten P waarvoor de osculatievlakken aan $C_P(p, q, s)$ en aan $C_P(p_1, q_1, s_1)$ door het punt A gaan; dit kan gemakkelijk direct bewezen worden door gebruik te maken van vergelijking (4).

Daar O_A^3 door de zes ribben van het coördinatenviervlak gaat, van welke er vier op O_{cc_1} liggen, zoo bestaat de snijkromme van O_{cc_1} en O_A^3 uit de contactkromme en uit deze vier ribben. Het raakvlak van O_A^3 in een punt op een der ribben is voor alle punten dier ribbe hetzelfde en verschilt van de zijvlakken van het coördinatenviervlak. Daar men steeds heeft $S < -Q$ en wij voorloopig aannemen $P > -Q$, zoo vallen de raakvlakken van O_{cc_1} langs de vier ribben samen met zijvlakken van het coördinatenviervlak. Ieder der vier ribben telt dus tot de snijkromme evenveel malen als aangeduid wordt door haar veelvuldigheid op O_{cc_1}.

Nu is op O_{cc_1} de ribbe OX_∞ steeds Sk-voudig en $Y_\infty Z_\infty$ is steeds $(S+Q+P)k$-voudig, terwijl als $P > -Q$ de ribbe $X_\infty Y_\infty$ is Sk-voudig en de ribbe OZ_∞ is $-Qk$-voudig. De vier ribben tellen dus nu samen voor $(3S+P)k$ gemeenschappelijke rechten. De totale snijkromme van O_A^3 en O_{cc_1} is van den graad $3(P+S)k$; rest dus een contactkromme van den graad $2Pk$.

Is $P < -Q$ zoo telt de ribbe $X_\infty Y_\infty$ op O_{cc_1}, $(P+Q+S)k$-voudig en de ribbe OZ_∞ telt Pk-voudig. De vier ribben tellen nu als $(3S+3P+2Q)k$ rechten, behoorende tot de snijkromme. De contactkromme is dus nu van den graad $-2Qk$.

Heeft men $P = -Q$ en dus ook $S = S + Q + P$ dan is het raakvlak langs OZ_∞ aan O_{cc_1} niet constant, en valt dit raakvlak dus ook niet samen met het raakvlak aan O_A^3 langs deze ribbe dat langs deze ribbe constant is; evenzoo voor de lijn $Y_\infty Z_\infty$. De veelvuldigheid waarmee deze beide rechten tellen moeten tot de snijkromme is dus ook nu nog gelijk aan hun veelvuldigheid op O_{cc_1}.

De ribbe $X_\infty Y_\infty$ is nu op O_{cc_1} Sk-voudig en de ribbe OZ_∞ is Pk-voudig. De graad van de contactkromme is nu $2Pk = -2Qk$-voudig.

Uit $P = -Q$ volgt

$$(s-p-q)(q-p) = 0,$$

dus of $s = q + p$ of $q = p$. In het eerste geval is O_{cc_1} een regelvlak (zie § 3, § 14), in het tweede geval een plat vlak (zie § 3).

Daar het punt A in 't algemeen niet op het oppervlak O_{cc_1} ligt, zoo ligt het ook niet op de contactkromme en de graad van den raakkegel uit A aan O_{cc_1} is gelijk aan den graad van de contactkromme. Dit geeft de stelling:

De graad van den raakkegel uit een willekeurig punt aan O_{cc_1} getrokken is het grootste der twee getallen $2Pk$ of $-2Qk$.

Ligt het punt A in een der zijvlakken van het coördinatenviervlak

dan ontaardt O^3_A in het zijvlak waarin A gelegen is en in een kwadratischen kegel met het overstaande hoekpunt van het coördinatenviervlak tot top.

Ligt het punt A op een der ribben van het coördinatenviervlak dan ontaardt O^3_A in de twee zijvlakken door A en in een derde plat vlak. De contactkromme is dan vlak (zie § 8).

§ 10. De klasse van den raakkegel is gelijk aan de klasse van O_{cc_1} en daar O_{cc_1}, zooals wij zien zullen, van de klasse $(P+S)k$ is, zoo is ook de klasse van den raakkegel $(P+S)k$.

De klasse van O_{cc_1} is namelijk gelijk aan den graad van O_{cc_1}, daar de wederkeerige poolfiguur van O_{cc_1} weer is een oppervlak O_{cc_1}. De homogene vlakcoördinaten $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$ van een raakvlak aan O_{cc_1} dat is dus van een osculatievlak aan een kromme $C(p,q,s)$ voldoen aan de voorwaarden (zie § 1, vergelijking 4):

$$\frac{\alpha}{P : x_1 u_1^P v_1^P} = \frac{\beta}{Q : y_1 u_1^Q v_1^Q} = \frac{\gamma}{S : z_1 u_1^S v_1^S} = \frac{\delta}{PQS};$$

waarin (x_1, y_1, z_1) de coördinaten van een punt op O_{cc_1} zijn en u_1, v_1 de parameters correspondeerende met het raakpunt. Vervangt men $1 : u_1$ en $1 : v_1$ door u' en v' dan vindt men

$$\alpha : \delta = \frac{u'^P v'^P}{QSx_1},$$

$$\beta : \delta = \frac{u'^Q v'^Q}{PSy_1},$$

$$\gamma : \delta = \frac{u'^S v'^S}{PQz_1}.$$

De coördinaten van de pool van het raakvlak aan O_{cc_1}, ten opzichte van het kwadratisch oppervlak

$$x^2 + y^2 + z^2 + 1 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

zijn dus, op constante factoren na, gelijk aan de coördinaten van een punt op O_{cc_1} (zie § 4, vergelijkingen 14).

Is dus de vergelijking van O_{cc_1}:

$$x^{Pk} y^{Qk} z^{Sk} = B,$$

dan is de vergelijking van de wederkeerige poolfiguur ten opzichte van (24)

$$x^{Pk} y^{Qk} z^{Sk} = \frac{1}{B\{P^{S+Q} Q^{P+S} S^{P+Q}\}^k}.$$

Het produkt der parameters correspondeerende met twee wederkeerige pooloppervlakken uit den bundel O_{cc_1} is dus constant en wel

$$\{P^{Q+S} Q^{S+P} S^{P+Q}\}^k.$$

§ 11. Is $s_1 = 0$ dan zijn de asymptotische lijnen van het stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ rechten; volgens een bekende stelling moeten dus vier willekeurige asymptotische krommen van het stelsel $C(p, q, s)$ alle beschrijvende rechten snijden in groepen van 4 punten waarvoor de dubbelverhouding constant is. Deze stelling geldt niet alleen voor de regelvlakken waarop de krommen $C(p, q, s)$ asymptotische lijnen zijn, maar voor elk regelvlak beschreven door deze krommen.

Bewijs: Zij het regelvlak voorgesteld door de vergelijkingen:

$$\left.\begin{aligned} x &= (a + \alpha v)\, t^p \\ y &= (b + \beta v)\, t^q \\ z &= (c + \gamma v)\, t^s \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Laat P_1, P_2, P_3 en P_4 de vier punten zijn, waarin de vier krommen $C(p, q, s)$ correspondeerende met de vier parameterwaarden v_1, v_2, v_3 en v_4, de beschrijvende rechte snijden, die correspondeert met den parameter t_1. Deze vier punten liggen projectief met hun projecties op de X-as, welke vier projecties weer projectief zijn met de vier punten op de X-as, waarvan de x-coördinaten zijn:

$$a + \alpha v_1 \quad , \quad a + \alpha v_2 \quad , \quad a + \alpha v_3 \quad , \quad a + \alpha v_4 .$$

Daar deze vier coördinaten onafhankelijk zijn van τ_1, zoo is de dubbelverhouding der vier laatstgenoemde punten onafhankelijk van t_1. De dubbelverhouding der vier punten P_1, P_2, P_3 en P_4 is dus ook onafhankelijk van t_1, m.a.w. deze dubbelverhouding is dezelfde voor elke groep van vier punten, waarin een beschrijvende rechte de vier krommen $C(p, q, s)$, correspondeerende met de parameters v_1, v_2, v_3 en v_4, ontmoet.

Voorbeeld. De krommen van het stelsel $C(1, 2, 3)$ welke een willekeurige rechte ontmoeten liggen op een regelvlak van den vierden graad waarvan een der kubische krommen $C(1, 2, 3)$ dubbelkromme (knoopkromme, geïsoleerde kromme of keerkromme) is. Volgens de juist bewezen stelling zullen dus elke vier krommen van het stelsel $C(1, 2, 3)$ alle beschrijvende rechten ontmoeten in vier punten waarvan de dubbelverhouding, voor elk viertal krommen, constant is.

§ 12. Als de coördinaatassen onderling loodrecht zijn, vindt men gemakkelijk voor het punt $P(x, y, z)$ der kromme $C_P(p, q, s)$, correspondeerende met de parameterwaarde t, voor de eerste afgeleide van de booglengte σ:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{t} \left\{ p^2 x^2 + q^2 y^2 + s^2 z^2 \right\}^{\frac{1}{2}} .$$

Zij $\Delta\theta$ de hoek tusschen de binormalen der kromme $C(p, q, s)$

in de punten met parameters t en $t + \Delta t$, dan vindt men gemakkelijk:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{PQS\{p^2x^2 + q^2y^2 + s^2z^2\}^{\frac{1}{2}}}{t\,x\,y\,z\left\{\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right\}}.$$

Voor den torsiestraal ϱ vindt men dus:

$$\varrho = \frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{xyz}{PQS}\left(\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right).$$

Voor den torsiestraal ϱ_1 in hetzelfde punt P van de kromme $C_P(p_1, q_1, s_1)$ vindt men

$$\varrho_1 = \frac{x\,y\,z}{P_1Q_1S_1}\left(\frac{P_1^2}{x^2} + \frac{Q_1^2}{y^2} + \frac{S_1^2}{z^2}\right),$$

en daar $P_1 = -P$, $Q_1 = -Q$, $S_1 = -S$ (zie § 2, verg. 11),

$$|\varrho| = |\varrho_1|\ ^{1)}.$$

In ieder punt van het oppervlak O_{cc_1} is, van de schroeven die de asymptotische lijnen osculeeren, de eene rechtsch, de andere linksch, daar de determinant

$$\begin{vmatrix} x' & x'' & x''' \\ y' & y'' & y''' \\ z' & z'' & z''' \end{vmatrix} = \frac{xyz}{t^6}\,p^2\,q^2\,s^2\,(P + Q + S)$$

voor de twee asymptotische lijnen tegengesteld teeken heeft.

Als X, Y en Z de richtingscosinussen der binormaal zijn en d de afstand is van den oorsprong tot het osculatievlak in het punt (x, y, z), dan vindt men gemakkelijk

$$1 : \varrho = XYZ\left\{\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right\}^{\frac{1}{2}} = XY\frac{S}{z} = YZ\frac{P}{x} = ZX\frac{Q}{y};$$

$$\varrho = \frac{d}{XYZ\,PQS} = \frac{xyz\,PQS}{d^2}.$$

Zij $\Delta\varphi$ de hoek tusschen de raaklijnen aan een kromme van het stelsel $C(p, q, s)$ in de punten correspondeerende met de parameters t en $t + \Delta t$ dan vindt men:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{pqs\,xyz\left\{\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right\}^{\frac{1}{2}}}{t\,(p^2x^2 + q^2y^2 + s^2z^2)}$$

waaruit voor den kromtestraal R volgt:

---

[1]) Pascal, Rep. di Mat. Sup. Cap. 16; § 9.

$$R = \frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{(p^2x^2 + q^2y^2 + s^2z^2)^{\frac{3}{2}}}{pqs\,xyz\left(\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

of als α, β en γ de hoeken zijn, die de raaklijn maakt met de coördinaatassen

$$\frac{1}{R} = \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\left(\frac{P^2}{x^2} + \frac{Q^2}{y^2} + \frac{S^2}{z^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Men heeft dus:

$$R = \frac{d}{PQS\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma},$$

en

$$\frac{R}{\varrho} = \frac{XYZ}{\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}.$$

Als $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ de hoeken zijn, die de raaklijn in het punt $P(x, y, z)$ aan $C_P(p_1, q_1, s_1)$ maakt met de coördinaatassen, en als R_1 de kromtestraal in dit punt van deze kromme is, dan vindt men:

$$R_1 = \frac{d}{P_1Q_1S_1\cos\alpha_1\cos\beta_1\cos\gamma_1},$$

$$\left|\frac{R}{R_1}\right| = \left|\frac{\cos\alpha_1\cos\beta_1\cos\gamma_1}{\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}\right|.$$

§ 13. Daar de raaklijn in het punt P_1 aan de kromme $C_{P_1}(p', q', s')$ tot richtingscoëfficienten heeft:

$$p'x_1\ ,\ q'y_1\ ,\ s'z_1\ ,$$

zoo is deze raaklijn, indien de coördinaatassen onderling loodrecht zijn, de normaal in P_1 op het door P_1 gaande kwadratisch oppervlak van den bundel

$$p'x^2 + q'y^2 + s'z^2 = \mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

De oppervlakken van dezen bundel (26) snijden dus alle krommen van het stelsel $C(p, q, s)$ loodrecht en bijgevolg ook alle oppervlakken beschreven door krommen van het stelsel $C(p, q, s)$. Bovendien snijdt de bundel (26) ieder oppervlak beschreven door krommen $C(p,q,s)$ volgens de orthogonale trajectorien van deze krommen.

Daar het oppervlak O_{cc_1} beschreven wordt door krommen van elk stelsel $C(\lambda)$ (zie § 7) zoo heeft men de stellingen:

I. *Ieder oppervlak uit het net*

$$px^2 + qy^2 + sz^2 + \lambda(p_1x^2 + q_1y^2 + s_1z^2) = \mu \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

snijdt ieder oppervlak O_{cc_1} loodrecht.

II. *De orthogonale trajectorien van de op O_{cc_1} gelegen krommen $C(\lambda_1)$ zijn de snijkrommen met de oppervlakken uit den bundel:*

$$px^2 + qy^2 + sz^2 + \lambda_1 (p_1x^2 + q_1y^2 + s_1z^2) = \mu.$$

III. *Elk der vierdegraadskrommen, die de basiskromme is van een tot het net* (27) *behoorenden bundel kwadratische oppervlakken, snijdt elk oppervlak* O_{cc_1} *loodrecht.*

IV. *In 't bijzonder worden de orthogonale trajectorien der asymptotische krommen op* O_{cc_1} *uitgesneden door de bundels kwadratische oppervlakken*

$$px^2 + qy^2 + sz^2 = \mu,$$
$$p_1x^2 + q_1y^2 + s_1z^2 = \mu_1.$$

§ 14. Zij $s = p + q$; de getallen p, q en s zijn dus twee aan twee onderling priem. Men vindt nu $p_1 = q_1 = 2\,pq$, $s_1 = 0$; het complementaire stelsel $C(p_1, q_1, s_1)$ is dus een stelsel rechten, rustend op de Z-as en op de ribbe $X_\infty\,Y_\infty$. Het oppervlak O_{cc_1} is nu een regelvlak met twee rechte richtlijnen.

Men vindt verder:

$$P = 1,\ Q = -1,\ S = \frac{q-p}{q+p};$$

het kleinst gemeene veelvoud k der noemers van P, Q en S is dus $q + p$ of $(q+p) : 2$, al naar een der twee getallen q en p oneven is of beide oneven zijn.

Veronderstellen wij eerst, dat een der twee getallen p en q even is (zie § 15, voorbeeld I en III).

De vergelijking van het regelvlak O_{cc_1} is nu:

$$x^{(q+p)} z^{(q-p)} = By^{(q+p)};$$

het regelvlak is dus van den graad $2q$. De raakkegel is van den graad $2Pk = 2\,(q+p)$ (zie § 9) en van de klasse $2q$.

Zijn p en q beide oneven en $p - q$ en $p + q$ dus beide even (zie § 15, voorbeeld II, IV en V) dan is de vergelijking van O_{cc_1}:

$$x^{(p+q):2} z^{(p-q):2} = By^{(p+q):2},$$

O_{cc_1} is dus een regelvlak van den graad q. De raakkegel uit een willekeurig punt A is van den graad $(q+p)$ (zie § 9) en van de klasse q.

Het regelvlak, dat O_{cc_1} osculeert langs een beschrijvende rechte l, wordt beschreven door de hoofdraaklijnen van O_{cc_1} in de punten van l welke niet samenvallen met l, dus de raaklijnen zijn aan krommen van het stelsel $C(p, q, p+q)$. Dit osculeerend regelvlak heeft dus tot vergelijkingen

$$x = x_1\,(1 + pv)\,t$$
$$y = y_1\,(1 + qv)\,t,$$
$$z = z_1\,\{1 + (p+q)\,v\}.$$

De vergelijking van dit regelvlak is:

$$\frac{xy_1 - yx_1}{px_1y - qy_1x} = \frac{z - z_1}{(p+q)\,z_1}$$

§ 15. *Voorbeeld I.* Zij $p = 1$, $q = 2$, $s = 3$; men heeft dus $s = p + q$, $p_1 = q_1 = 4$, $s_1 = 0$, $P = -Q = 1$, $S = \frac{1}{3}$. De vergelijking van het regelvlak, dat de kubische krommen van het stelsel $C(1, 2, 3)$ tot asymptotische lijnen heeft, is dus

$$x^3 z = By^3.$$

Voorbeeld II. $p = 1$, $q = 3$, $s = 4$; men heeft dus $s = p + q$, $q_1 = p_1 = 6$, $s_1 = 0$, $P = \quad Q = 1$, $S = \frac{1}{2}$.

Het oppervlak, dat de vierdegraadskrommen met twee stationnaire raaklijnen, dus van het stelsel $C(1, 3, 4)$, tot asymptotische lijnen heeft, is dus het derdegraadsregelvlak

$$x^2 z = By^2.$$

De twee reëele klempunten op de dubbelrechte van O_{cc_1} zijn tevens de twee raakpunten der aan alle asymptotische lijnen gemeenschappelijke stationnaire raaklijnen.

De snijkromme van O_{cc_1} met een vlak $x =$ constant bestaat uit de lijn op oneindig in dit vlak en uit een kromme van het stelsel $C(0, 1, 2)$. Het regelvlak, dat O_{cc_1} osculeert volgens deze snijkromme, wordt voorgesteld door de vergelijkingen:

$$x = x_1\,(1 + t),$$
$$y = y_1\,(1 + 3t)\,t,$$
$$z = z_1\,(1 + 4t)\,t^2.$$

De vergelijking van dit osculeerend regelvlak is:

$$y^2 z_1\,(4x - 3x_1) = zy_1^2\,(3x - 2x_1)^2.$$

De snijkromme van dit derdegraadsregelvlak met O_{cc_1} bestaat uit de contactkromme driemaal geteld en uit de beide rechte richtlijnen op O_{cc_1}.

Voorbeeld III. Zij $p = 2$, $q = 3$, $s = p + q = 5$. O_{cc_1} is een regelvlak van den graad $2q = 6$ waarvoor de vergelijking is:

$$x^5 z = By^5.$$

Dit regelvlak bezit dus een stelsel asymptotische lijnen van den graad vijf.

Voorbeeld IV. Zij $p = 1$, $q = 5$, $s = p + q = 6$. O_{cc_1} is dus regelvlak van den graad $q = 5$, waarvan de vergelijking is:

$$x^3 z^2 = By^3.$$

Dit regelvlak van den graad vijf bezit dus een stelsel asymptotische lijnen van den graad zes.

Voorbeeld V. Zij $p = 3$, $q = 5$, $s = p + q = 8$. O_{cc_1} is dus regelvlak van den graad $q = 5$, met vergelijking:

$$x^4 z = By^4.$$

Voorbeeld VI. Als het eerste stelsel asymptotische lijnen uit krommen van het stelsel $C(1, 3, 6)$ bestaat, dan behooren de asymptotische lijnen van het tweede stelsel tot het stelsel $C(2, 3, -3)$. Beide stelsels zijn dus krommen van den zesden graad.

De vergelijking van O_{cc_1} is:

$$x^9 z = By^5.$$

Voorbeeld VII. Als het eerste stelsel asymptotische lijnen behoort tot het stelsel $C(1, 2, 4)$ dan behoort het tweede stelsel tot het stelsel $C(5, 6, -4)$.

De vergelijking van O_{cc_1} is nu

$$x^8 z = By^6.$$

Microbiologie. — De Heer Beijerinck biedt eene mededeeling aan van den Heer H. J. Waterman: „*De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger.*"

(Mede aangeboden door den Heer Hoogewerff).

Uit vroegere onderzoekingen [1]) is gebleken, dat de elementen koolstof, stikstof en fosfor in jong schimmelmateriaal in zeer groote hoeveelheden voorkomen, dat echter met het ouder worden weder belangrijke hoeveelheden als koolzuur, ammoniak en fosforzuur worden uitgescheiden. Gedurende de ontwikkeling daalde het plastisch aequivalent van de koolstof tot op de helft, bij de stikstof was er eene drievoudige ophooping, terwijl de hoeveelheid fosfor in een jong schimmeldek tienmaal grooter was dan de in een overeenkomstig oud schimmeldek aanwezige hoeveelheid van dit element. Ook werd de werking van verschillende invloeden, zooals temperatuur, concentratie, waterstofionen, boorzuur, mangaan, rubidium enz. op de stofwisseling bestudeerd, waarbij meestal snelheidsveranderingen in het stofwisselingsproces werden waargenomen.

Thans heb ik dit onderzoek meer qualitatief voortgezet met kalium, zwavel en magnesium en ben daarbij tot de volgende resultaten gekomen.

---

[1]) Folia microbiologica Bd. 1 p. 422; Verslagen Kon. Akad. 1912. p. 579, 772, 1004.

a. Kalium.

Hierbij werd uitgegaan van een voedingsvloeistof van de in Tabel I aangegeven samenstelling. De bestanddeelen der voedingsvloeistof bij de serie proeven van *b* waren vrijwel dezelfde als bij die van *a*, alléén was geen calcium toegevoegd, omdat, zooals ik reeds bewezen heb, het niet toevoegen van dit element onder de vermelde omstandigheden, van geen invloed is op snelheid of aard der stofwisseling. Ditzelfde vond ik trouwens ook voor het chloor.

Steeds werd gekultiveerd in ERLENMEIJER-kolven van Jenaglas en van 200 cM³ inhoud, terwijl het volume der voedingsvloeistof 50 cM³ bedroeg. Het gedistilleerde water werd voor deze onderzoekingen opnieuw door distillatie in apparaten van Jenaglas gezuiverd. Uit de proeven volgt, dat de hoeveelheid gevormd schimmelmateriaal, zelfs bij de blancoproef, zonder kaliumtoevoeging, niet onbelangrijk is. Dit kan toegeschreven worden aan de moeilijkheden verbonden aan het buitensluiten van sporen kalium. Verder ziet men, dat door een overmaat kalium de sporenvorming tijdelijk wordt tegengehouden, (vergelijk Nr. 5 met Nr. 4 na 4 en 5 dagen (Tabel *a*), alsmede Nr. 6 en volgenden met Nr. 5 na 4 dagen (tabel *b*). Deze vertraging der sporenvorming door een overmaat van een noodzakelijk element wordt veroorzaakt doordat de cellen zich met nieuw reservevoedsel kunnen aanvullen [1]).

Ten slotte blijkt uit tabel I, dat een groote ondermaat kalium wèl myceliumvorming, doch geen sporenvorming teweegbrengt. Nrs. 1 t/m 3, tabel I*b*). Eerst bij $\frac{1}{37500}$ gr. mol. *KCl p. L.* begint na 8 dagen de sporenvorming.

Vroeger heb ik uiteengezet [2]) dat kalium slechts ten deele door rubidium kan worden vervangen, daar zonder kalium wel mycelium, doch geen sporen worden gevormd. Tevens bleek, dat mangaan noodzakelijk voor de sporenvorming is. De in tabel I weergegeven uitkomsten bewijzen, dat bij zeer lage concentraties de werking van het kalium geheel analoog aan die van het rubidium is; er wordt wèl mycelium gevormd, doch zoo goed als geen sporen en dit ondanks het aanwezig zijn van groote hoeveelheden mangaan.

Eerst indien de kaliumconcentratie wordt verhoogd, worden er sporen gevormd. Dus *zonder* of *met te weinig* kalium en *mèt* mangaan worden, evenmin als *zonder* mangaan en *mèt* kalium sporen gevormd.

---

[1]) Verslagen Kon. Akad. **1912**. pg. 1004.

[2]) Verslagen Kon. Akad. **1912** pg. 579.

TABEL I. *KALIUM.*

a. Voedingsvloeistof: Gedistilleerd water, 2% glukose, 0,2% ammoniumnitraat, 0,1% magnesiumsulfaat (7 Aq.), 0,1% ammoniumfosfaat, 0,02% calciumnitraat (watervrij), 0,04% mangaanchloruur ($MnCl_2 . 4 Aq.$). $t = 34°$ C.

Nr.	Toegevoegde hoeveelheid KCl		Groei en sporenvorming na						
	milligr.	gram-mol. p. L.	1	2	3	4	5	10	30 dagen
1	0	0	+	+	+, weinig sporen	+, weinig sporen		weinig sporen	+, bijna geen sporen
2	0,1	$\frac{1}{37500}$	+	+++	++, begin sporenvorming	+++, vrij veel sporen		vrij veel sporen	++++, weinig sporen
3	0,6	$\frac{6}{37500}$	+	+++	++++, begin sporenvorming	+++++, veel sporen		veel sporen	+++++, vrij veel sporen
4	1,0	$\frac{1}{3750}$	+	++++	+++++, begin sporenv.	++++++, veel sporen		„ „	++++++, veel sporen
5	2,0	$\frac{2}{3750}$	+	++++	+++++, weinig sporen	++++++, vrij veel sporen		„ „	+++++, veel sporen

weinig sporen

b. Voedingsvloeistof: Gedistilleerd water, 2% glukose, 0,15% ammoniumnitraat, 0,1% magnesium sulfaat (7 Aq.), 0,05% fosforzuur (gekristalliseerd), 0,01% $MnCl_2 . 4Aq.$ $t = 34°$ C.

Nr.	Toegevoegde hoeveelheid KCl		Groei en sporenvorming na				
	milligr.	gram-mol. p. L.	1	2	3	4	8 dagen
1	0	0		+-++, geen sporen	++, geen sporen	++, weinig sporen	++, bijna geen sporen
2	0,001	$\frac{1}{3750000}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.
3	0,01	$\frac{1}{375000}$		id., id.	id., id.	id., id.	+++, geen sporen
4	0,1	$\frac{1}{37500}$		++, begin sporenvorming	+++, begin sporenvorming	+++, vrij veel sporen	++++, begin sporenvorming
5	1	$\frac{1}{3750}$		+++, zeer weinig sporen	++++++, weinig sporen	++++++, begin sporenvorming	+++++, vrij veel sporen
6	2	$\frac{2}{3750}$	+	++++, zeer weinig sporen	id., id.	++++++, weinig sporen	++++++, veel sporen
7	5	$\frac{5}{3750}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.
8	12	$\frac{12}{3750}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.
9	15,5	$\frac{15,5}{3750}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.
10	35,5	$\frac{35,5}{3750}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.
11	85,5	$\frac{85,5}{3750}$		id., id.	id., id.	id., id.	id., id.

Langs dezen weg is men dus in staat in de physiologische werking van het kalium twee functiën te onderscheiden, waarvan de ééne met die van het rubidium, de andere met die van het mangaan overeenkomt.

b. Zwavel. De uitkomsten der proeven omtrent de werking van verschillende stijgende zwavelconcentraties vond men in tabel II vereenigd.

Hieruit ziet men, dat ook in de kultuurkolven (Nr. 1), waar geen zwavel werd toegevoegd, ontwikkeling plaats vond, evenals dit vroeger bij de stikstof, bij de fosfor en bij het kalium (zie boven) werd waargenomen. Ook hier evenals daar reeds na 2 dagen belangrijke sporenvorming bij de nrs 1 t/m 7, die aan een tekort aan zwavel lijden, terwijl bij de proeven met meer zwavel de sporenvorming in het begin werd vertraagd. Zoo hadden nrs 8 t/m 20 nog slechts weinig sporen. Na 3 dagen hadden nrs 14 t/m 20 er bijna geen, terwijl in alle andere kultuurkolven reeds belangrijke sporenvorming had plaats gevonden. Na 4 dagen waren deze verschillen minder geprononceerd; na 40 dagen waren alle schimmeldekken met een aanzienlijk aantal sporen bedekt. De verklaring voor deze tijdelijke vertraging der sporenvorming is weer dezelfde als bij de vroeger besproken elementen. Ook in ander opzicht sluit zich de zwavel geheel bij de andere elementen aan. De zwavel volbrengt evenals de koolstof, stikstof en fosfor een kringloop in het organisme.

Indirect kon dit reeds blijken uit de volgende overwegingen:

Men ziet nl., dat bij no. 8 na 3 dagen slechts 34.5 %, na 4 dagen in nr. 9 36 %, na 40 dagen reeds 48 % der glukose is geassimileerd, niettegenstaande na drie dagen geen sulfaat meer in de oplossing aanwezig is. Blijkbaar is tijdens de ontwikkeling van het organisme door het verwerken van tusschenproduct, wederom zwavel in de oplossing beschikbaar gekomen, waardoor het assimilatieproces verder kon schrijden. In nog sterker mate is dit bij nrs. 11 t/m 13 het geval. Bedroeg daar het glukoseverbruik na drie dagen 49 %, na vier dagen was dit 61 % en na 40 dagen was reeds 82 % der glukose geassimileerd, terwijl toch ook hier reeds na drie dagen al het sulfaat aan de oplossing was onttrokken. Door directe analyse werd aangetoond, dat een oud uitgewerkt schimmelmateriaal inderdaad minder zwavel bevat dan een op geheel dezelfde wijze en onder dezelfde omstandigheden verkregen jong schimmeldek. Daartoe werd het betreffende schimmelmateriaal, na talrijke uitwasschingen met gedistilleerd water, met rookend salpeterzuur in toegesmolten buis bij 300° gedestrueerd en daarna in de verkregen oplossing op de bekende wijze, door middel van chloorbaryum het

sulfaat geprecipiteerd. Hierbij bleek, dat bij 4 uitgewerkte schimmeldekken (ouderdom van één 70 en van de overige drie 40 dagen) op de beschreven wijze behandeld, na twee à drie uur verhitten op kleine vlam, geen neerslag ontstond, terwijl 4 jonge schimmeldekken (ouderdom drie en vier dagen) [1]) op dezelfde wijze behandeld, bij verwarmen wèl een precipitaat gaven. Op den duur ontstonden ten slotte ook bij de vier eerste proeven na afkoeling geringe hoeveelheden van neerslag.

Hiermede was dus bewezen, dat ook de zwavel op analoge wijze als de koolstof, stikstof en fosfor in 't organisme wordt opgehoopt om later voor een belangrijk gedeelte weder in de oplossing terug te keeren. In welken toestand die tijdelijk aan de voedingsvloeistof onttrokken zwavel in 't organisme verkeert, moet voorloopig nog in 't midden gelaten worden.

Ten slotte kan er nog op gewezen worden, dat bij een tekort aan een noodzakelijk element het stofwisselingsproces van *Aspergillus niger* onveranderd blijft. Dit volgt uit de gevonden cijfers voor het plastisch aequivalent der koolstof. Uit de tabel blijkt nl., dat deze voor alle gelijktijdig verrichte bepalingen (b.v. na 40 dagen) slechts onbeduidende verschillen aanwijzen. Tevens ziet men, dat die schimmelmaterialen, waarvan men krachtens het verloop der sporenvorming kon verwachten, dat ze in een verder ontwikkelingsstadium zouden verkeeren, een dienovereenkomstig lager plastisch aequivalent der koolstof bezaten.

c. Magnesium. Was bij de studie van den kringloop der andere noodzakelijke elementen gebleken, dat zelfs de schijnbaar meest onbeduidende hoeveelheden van het betreffende element nog merkbaren groei geven, het magnesium gedroeg zich in dit opzicht geheel afwijkend van alle andere elementen. Betrekkelijk groote hoeveelheden van dit element ($\frac{1}{2470000}$ gr. mol. $MgSO_4$ 7 Aq. p. L.) gaven, zelfs na langdurig cultiveeren *geen* macroscopisch waarneembare myceliumhoeveelheid, terwijl grootere concentraties ($\frac{2}{247000}$ gr. mol. $MgSO_4$ 7 Aq. p. L.) eerst na eenige dagen belangrijken groei gaven.

Ofschoon schijnbaar alle factoren aanwezig waren om eene belangrijke hoeveelheid schimmelmateriaal te leveren, vond totaal geen groei plaats. Deze onverwachte waarneming wijst er reeds op, hoe voorzichtig men moet zijn, om een oogst te willen berekenen op eene wijze, zoals b.v. door MITSCHERLICH [2]) wordt voorgesteld, zelfs

[1]) Het waren de schimmeldekken van nrs. 14, 18, 15, 16 (Tabel II).

[2]) MITSCHERLICH, Bodenkunde für Land- und Forstwirte. 2e Auflage. Berlin 1913.

TABEL IV. *Het activeeren van magnesium door zink.*

Voedingsvloeistof: 50 cM³ in apparaten van Jenaglas gedistilleerd water, waarin opgelost 2 % glukose, 0,15 % ammoniumnitraat, 0,1 % kaliumsulfaat, 0,05 % kaliumchloride, 0,05 % fosforzuur (gekristalliseerd), 0,01 % mangaansulfaat.

N°.	Toegevoegd	Ontwikkeling na 1	3	4	12 dagen
1	—		—	—	?
2	—		—	—	—
3	—		—	—	—
4	0 001 mgr. $ZnSO_4 . 7 Aq$		ontkieming	+	++++
5	0,01 „ „ „		?	+	+
6	0,001 „ $MgSO_4$ 7 Aq		—	—	—
7	0,001 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,001 mgr. $ZnSO_4$ 7 Aq		—	—	ontkieming
8	0,001 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,001 mgr. Cadmiumsul aat		—	—	—
9	0,001 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,01 mgr. strontiumnitraat	—	—	—	?
10	0,001 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,001 mgr. $HgCl_2$		—	—	—
11	0,005 „ $MgSO_4 . 7 Aq$		—	—	—
12	0,005 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,001 mgr. $ZnSO_4 . 7 Aq$		—	+ (gering)	+
13	0,005 „ $MgSO_4 . 7 Aq$ + 0,01 mgr. $ZnSO_4 . 7 Aq$		—	?	ontkieming
14	0,01 „ $MgSO_4 . 7 Aq$		?	+ (gering)	+
15	0,05 „ „ „		ontkieming	+	++, geen sporen
16	0,1 „ „ „		+	++, geen sporen	++, geen sporen
17	0,3 „ „ „	+	++, begin sporenvorming	+++, begin sporenvorming	++++, begin sporenvorming
18	0,5 „ „ „	+	+++, begin sporenvorming	++++, begin sporenvorming	+++++, vrij veel sporen
19	1 „ „ „	+	++++, geen sporen	+++++, begin sporenv.	+++++, veel sporen
20	5 „ „ „	+	++++++, weinig sporen	+++++, vrij veel sporen	+++++, veel sporen

voor zulk een betrekkelijk eenvoudig geval, als waarmede we hier te maken hebben. Kon aanvankelijk aan onbekende toevallige afwijkingen worden gedacht, nu ik bij alle analoge proevenreeksen hetzelfde heb waargenomen, mag worden aangenomen, dat men hier met een regelmatig terugkeerend verschijnsel te doen heeft. De uitkomsten eener betreffende serie proeven vindt men in tabel III.

De verklaring voor het waargenomen verschijnsel is nog niet gevonden. Men zou kunnen veronderstellen, dat de kringloop van het magnesium bij de stofwisseling bizonder langzaam geschiedt, terwijl voor ieder individu, voor elke cel veel zou benoodigd zijn. Waarschijnlijker is de aanname, dat bij afwezigheid van het magnesium, of een te kort daaraan, de een of andere onbekende factor in de door mij gebruikte voedingsmedia zijne schadelijke werking kan blijven uitoefenen, die door toevoeging van meer magnesium kan worden tegengegaan. Toevoeging van eene grootere hoeveelheid magnesium activeert de ondermaat. Beryllium, lithium en calcium zijn evenals mangaan, niet in staat hierin het magnesium te vervangen (Zie tabel III). Wel is dit met het zink 't geval, zooals uit de proeven blijkt, welker resultaten ik in tabel IV heb vereenigd.

Voor het cadmium, strontium en kwikzilver is het mij tot dusver nog niet mogen gelukken, eene met die van het zink analoge werking aan te toonen. Overtuigend zijn vooral de Nrs 12 en 13, waaruit blijkt, dat zelfs minimale hoeveelheden zink in staat zijn, magnesium te activeeren (0,02 mgr. $ZnSO_4 . 7\ Aq.$ p. L.).

Merkwaardig is ook de belangrijke groei in nrs 4 en 5; waar totaal geen magnesium werd toegevoegd. Hiermede is echter niet bewezen, dat het magnesium hier door het zink vervangen wordt, omdat altijd nog kleine hoeveelheden magnesium in de oplossing kunnen aanwezig zijn, zoodat ook hier de werking van het zink zich tot eene activeerende kan bepalen. Dit resultaat is vooral daarom nog van belang, omdat het mij tot dusver nog niet gelukt is, op de gewone wijze een gunstige werking van het zink aan te toonen [1].

Delft, Maart 1913.

Laboratoriën v. Org. Chemie en Microbiologie der Techn. Hoogeschool.

[1]) Verslag Kon. Akad. 1912 p. 589.

Scheikunde. — De heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels*". VI.

Op overeenkomstige wijze als wij in de vorige mededeeling de verzadigingslijn onder eigen dampdruk hebben beschouwd, kunnen wij ook hare geconjugeerde damplijn beschouwen. In plaats van het tweephasencomplex $F + L$ nemen wij thans echter het komplex $F + G$ en wij moeten, als in het driephasenevenwicht $F + L + G$ geene phasenreactie optreedt, voor de omzetting van $F + G$ weer drie gevallen onderscheiden.

Nemen wij nu het algemeen optredend geval dat $F + G$ bij drukverandering in de eene richting in $F + L' + G'$ en bij drukverandering in de andere richting in $F + G'''$ overgaat. Bij drukverandering in de eene richting ontstaat dus vloeistof, bij drukverandering in de andere richting niet.

Wij hebben in de vorige mededeeling afgeleid: zet $F + L$ zich onder volumetoename in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast-vloeistof bij drukverlaging naar het damppunt toe. Zet $F + L$ zich onder volumeafname in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast-vloeistof in tegengestelde richting.

Op overeenkomstige wijze kan men nu afleiden: zet $F + G$ zich onder volumetoename in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast-damp bij drukverlaging van het vloeistofpunt af en bij drukverhooging naar het vloeistofpunt toe. Zet $F + G$ zich onder volumeafname in $F + L' + G'$ om, dan draait de conjugatielijn vast-damp in tegenovergestelde richting.

De omzetting van $F + L$ in $F + L' + G'$, of zooals wij ook kunnen zeggen, de dampvorming uit $F + L$ verloopt in het algemeen onder volumetoename en slechts onder bepaalde voorwaarden onder volumeafname. De omzetting van $F + G$ in $F + L' + G'$, of met andere woorden, de vloeistofvorming uit $F + G$, verloopt in het algemeen onder volumeafname en slechts onder bepaalde omstandigheden onder volumetoename.

In de vorige mededeeling V hebben wij aangetoond dat de regel voor de draaiing der konjugatielijn vast-vloeistof in overeenstemming is met de in mededeeling I afgeleide verzadigingslijnen onder eigen dampdruk; op dezelfde wijze kan men nu ook aantoonen dat dit het geval is voor de beweging der conjugatielijn vast-damp.

Denken wij ons in fig. 7 (I) door F eene raaklijn getrokken aan de dampverzadigingskurve van F onder eigen dampdruk, dus aan kurve $M_1\, a_1\, m_1\, b_1$. Daar bij drukverandering, zoowel in de eene als in de andere richting, de nieuwe conjugatielijn vast-damp buiten

den eersten driephasendriehoek valt, zoo gaat in dit bijzonder geval het stelsel $F + G$ bij drukverandering in de eene richting in $F + G'$, bij drukverandering in de andere richting in $F + G''$ over. Er ontstaat dus geen vloeistof, noch bij drukverhooging noch bij drukverlaging. Bij eene oneindig kleine drukverandering gebeurt dus niets anders dan het verdampen in of het vast worden van een weinig vaste stof F uit den damp G.

In het algemeen zal bij het verdampen van F het volume toenemen; daar bij verdampen van F het gas tot het punt F nadert, zoo zal van het raakpunt uit de druk langs de dampverzadigingskurve naar F toe af- en van F af toenemen. Dit is met fig. 7 (I) en 12 (I) in overeenstemming, echter niet met fig. 13 (I); uit de afleiding dezer laatste figuur is echter ook meer te verwachten dat kurve $M_1 m_1$ of circumphasig is of exphasig, maar dan aan de andere zijde van F liggende als kurve Mm.

Denken wij ons nu het geval dat de dampverzadigingskurve van F onder eigen dampdruk een vorm heeft, als kurve $a\,m\,b$ in fig. 4 (V); de verzadigingslijn denken wij ons dan meer naar rechts. Men kan dan door F raaklijnen aan de dampverzadigingslijn trekken, met de raakpunten R, R' X en X'.

In het punt R' (X') treedt nu eveneens de hierboven beschouwde omzetting van $F + G$ in $F + G'$ en $F + G''$ op. In het punt R gaat echter het stelsel $F + G$ bij drukverandering in de eene richting in $F + L' + G'$ en bij drukverandering in de andere richting in $F + L'' + G''$ over. Er ontstaat dus, zoowel bij drukverhooging als bij -verlaging vloeistof. Bij eene oneindig kleine drukverandering verdampt dus alleen een weinig vaste stof F in of scheidt zich een weinig vaste stof F uit den damp af; van het raakpunt uit zal dus de druk langs de dampverzadigingskurve naar F toe af-, en van F af toenemen.

Wij hebben boven gezien dat de draaiingsrichting der konjugatielijn vast-vloeistof van de volumeverandering bij dampvorming uit $F + L$ en die der konjugatielijn vast-damp van de volumeverandering bij vloeistofvorming uit $F + G$ afhangt. Men kan zich nu voor het driephasenevenwicht $F + L + G$ vier gevallen denken.

1°. De dampvorming uit $F + L$ gebeurt onder volume toe-, de vloeistofvorming uit $F + G$ onder volumeafname.

2°. De dampvorming uit $F + L$ gebeurt onder volume af-, de vloeistofvorming uit $F + G$ onder volumetoename.

3°. De dampvorming uit $F + L$ en de vloeistofvorming uit $F + G$ gebeuren beide onder volumetoename.

4°. De dampvorming uit $F + L$ en de vloeistofvorming uit $F + G$ gebeuren beide onder volumeafname.

Beschouwen wij eerst het sub 1° genoemde geval, dat ook het algemeen voorkomende is; uit het vroeger medegedeelde volgt, dat bij drukverhooging de conjugatielijn vast-vloeistof naar het damppunt toe en de conjugatielijn vast-damp van het vloeistofpunt afdraait.

De driephasendriehoek draait bij drukverhooging dus zóó, dat de conjugatielijn vast-damp vooropgaat; bij drukverlaging draait de driephasendriehoek in tegengestelde richting, dus zóo, dat de conjugatielijn vast-vloeistof voorop gaat.

Bij drukverhooging zullen de beide driephasendriehoeken der fig. 3 (I) zich dus met hunne konjugatielijn vast-damp voorop naar elkaar toebewegen; bij drukverlaging bewegen zij zich dus, met de conjugatielijn vast-vloeistof voorop, van elkaar af om dan b.v. in fig. 8 (I) over te gaan. Denkt men zich in fig. 11 (I) iedere vloeistof met haar bijbehoorenden damp en de vaste stof F vereenigd, dan ziet men dat de driephasendriehoek zich volgens den bovengegeven regel beweegt.

Het is duidelijk dat men deze draaiing van den driephasendriehoek niet moet opvatten alsof deze zonder vormverandering in zijn geheel draait; bij deze draaiing verandert nl. niet alleen de lengte der konjugatielijn vast-vloeistof en vast-damp, maar ook de hoek, dien beide met elkaar vormen.

In het sub 2° genoemde geval hebben de volumeveranderingen het tegengestelde teeken als in het sub 1° genoemde; de driephasendriehoek zal dan ook in tegengestelde richting draaien, nl. zoo, dat bij drukverhooging de conjugatielijn vast-damp voorop gaat.

Een dergelijk geval vindt men in fig. 12 (I), als men hierin twee driephasendriehoeken neemt, dicht bij en aan weerszijde van de rechte lijn $F m m_1$ gelegen; beide driehoeken keeren de conjugatielijn vast-damp naar elkaar toe. Bij drukverlaging moeten beide driehoeken nu tot elkaar naderen, bij drukverhooging zich van elkaar verwijderen, wat met fig. 12 (I) in overeenstemming is.

In het sub 3° genoemde geval zullen de beide konjugatielijnen vast-vloeistof en vast-damp van den driephasendriehoek bij drukverhooging tot elkaar naderen en zich bij drukverlaging van elkaar verwijderen; in het sub 4° genoemde geval bewegen zij zich in tegenovergestelde richting.

Denken wij ons b.v. in fig. 13 (I) de exphasige dampverzadigingslijn van F aan de andere zijde van F gelegen. Wij nemen nu eene vloeistof dicht bij het punt m, zoodat haar geconjugeerde damp dicht bij het punt m_1 ligt. De driephasendriehoek heeft dan in F een

hoek van bijna 180°. Daar hier het sub 3° genoemde geval optreedt, zoo moeten de beide conjugatielijnen vast-vloeistof en vast-damp bij drukverhooging tot elkaar naderen. Dit is dan ook met fig. 13 (I in overeenstemming.

Neemt men eene vloeistof dicht bij het punt M en dus een damp dicht bij het punt M_1, dan treedt het sub 4° genoemde geval op en is de beweging der conjugatielijnen met den boven afgeleiden regel in overeenstemming. De sub 3° en 4° genoemde gevallen treden ook in andere figuren op, bijv. ook in fig. 12 (I).

Bij de hierboven beschouwde omzetting van $F + L$ kan men drie bijzondere gevallen onderscheiden.

1°. Het hierboven sub A 2 en A 3 vermelde geval, dat ook reeds uitvoerig besproken is, dat zich bij eene oneindig kleine druk- of volumeverandering geen damp vormt.

2°. Bij eene oneindig kleine volumeverandering verandert de hoeveelheid der vloeistof niet (wel natuurlijk hare samenstelling).

3°. Bij eene oneindig kleine volumeverandering verandert de hoeveelheid vaste stof niet.

In elk dezer gevallen zal een der zijden van den driephasendriehoek een bijzonderen stand hebben. Wij hebben vroeger reeds gezien dat in het sub 1° genoemde geval de conjugatielijn vast-vloeistof aan de verzadigingslijn onder eigen dampdruk raakt.

In het sub 2° vermelde geval is dm in de formule op pg. 1203 (mededeeling V) nul; hieruit volgt dat de raaklijn in het vloeistofpunt aan de verzadigingslijn onder eigen dampdruk gebracht, evenwijdig is aan de konjugatielijn vast-damp.

In het sub 3° vermelde geval moet men in de genoemde formule $dn = 0$ stellen; dit beteekent dat de konjugatielijn vloeistof-damp in het vloeistofpunt aan de verzadigingslijn onder eigen dampdruk raakt.

In de vroegere afgeleide verzadigingskurven zijn verschillende voorbeelden van deze gevallen te vinden.

Het is duidelijk dat men voor het stelsel $F + G$ drie overeenkomstige gevallen kan onderscheiden; deze hebben dan betrekking op de richting der raaklijn in het damppunt eener dampverzadigingslijn onder eigen dampdruk.

Wij beschouwen thans het in de vorige mededeeling sub B genoemde geval, dat er tusschen de drie phasen een phasenreaktie optreedt. De drie phasen worden dan door drie punten eener rechte lijn voorgesteld en de druk is dan voor het stelsel $F + L + G$ maximum of minimum.

Nemen wij eerst het sub B 1 genoemde geval, dat de reaktie $F \rightleftarrows L + G$ optreedt; het punt F zal dan tusschen de punten L en G vallen, zooals b.v. in fig. 4 (I), als men zich in deze figuren a_1 met b_1 en a met b samengevallen denkt. Men krijgt dan fig. 5 (I), waarin de punten m_1, F en m met de gelijknamige punten in fig. 7 (I) overeenstemmen.

Veronderstellen wij nu eerst dat de reactie $F \rightleftarrows L + G$ van links naar rechts onder volumetoename verloopt, dan zal het stelsel $L + G$ bij lagere en de stelsels $F + L$ en $F + G$ bij hoogere drukken optreden. Bij drukverlaging zal fig. 5 (I) dus in fig. 6 (I) en bij drukverhooging in fig. 4 (I) moeten overgaan, wat met onze vroegere beschouwingen in overeenstemming is. Daar fig. 5 (I) bij drukverhooging in fig. 4 (I) overgaat, zoo is de druk voor het stelsel $F + L + G$ in fig. 5 (I) dus een minimum.

Had men aangenomen dat de omzetting $F \rightleftarrows L + G$ van links naar rechts onder volumeafname plaats vond, dan zou de druk een maximum zijn. Een dergelijke volumeverandering zal alleen kunnen optreden als de vloeistof weinig in samenstelling van F verschilt en F onder volumeafname smelt. Denkt men zich in fig. 13 (I) de kurve $M_1 m_1$ zoover naar de andere zijde van F verschoven, dat M_1 aan de andere zijde van F ligt, dan zal zich in het stelsel $F +$ vloeistof $M +$ damp M_1 dit geval voordoen.

Nemen wij thans het sub B 2 genoemde geval, nl. dat de reactie $F + L \rightleftarrows G$ optreedt, zoodat het punt G tusschen de punten F en L ligt. Dit is b.v. in fig. 9 (I) het geval. Nemen wij nu eerst aan dat de reactie van links naar rechts onder volumetoename plaats vindt. Het stelsel $F + L$ zal dan bij hoogeren, de stelsels $F + G$ en $L + G$ bij lageren druk optreden. Fig. 9 (I) zal zich dus, in overeenstemming met onze vroegere beschouwingen, bij drukverhooging in fig. 8 (I) en bij drukverlaging in fig. 10 (I) omzetten. Daar fig. 9 (I) bij drukverhooging in fig. 8 (I) overgaat, zoo is de druk voor het stelsel $F + L + G$ in fig. 9 (I) een minimum. Dit is ook met de ligging der punten m_1, m en F in fig. 11 (I) en 13 (I) in overstemming.

Nemen wij nu eens een stelsel $F + L_1 + G_1$, waarin L_1 weinig van L en G_1 weinig van G verschilt; dit stelsel zal dan door een driehoek, in de nabijheid der lijn $F\,m\,m_1$ gelegen, worden voorgesteld. Daar de reactie $F + L \rightleftarrows G$ onder volumetoename plaats vindt, zoo zal in het oneindig weinig verschillende stelsel $F + L_1 + G_1$ de omzetting van $F + L_1$ in $F + L_1' + G'$ onder volumetoename en de omzetting van $F + G_1$ in $F + L_1' + G_1''$ onder volumeafname plaats vinden. Wij hebben vroeger gezien dat de driephasen-

driehoek in dit geval zóó moet draaien, dat bij drukverhooging de conjugatielijn vast-damp en bij drukverlaging de conjugatielijn vast-vloeistof voorop gaat. Dit is dan ook in overeenstemming met de fig. 8 (I) en 9 (I). De eerste figuur zet zich nl. bij drukverlaging om in de tweede en men ziet dat bij deze omzetting beide driephasen-driehoeken zóó draaien dat de konjugatielijn vast-vloeistof vooropgaat.

In het thans beschouwde geval dat de reactie $F + L \rightleftarrows G$ van links naar rechts onder volumetoename plaats vindt, kan de druk ook een maximum zijn; ik wil dit met een enkel voorbeeld toelichten.

Wij nemen eene verzadigingslijn van de vaste stof F bij den druk P; deze is in fig. 1 door de kurve $f\,h\,g$ voorgesteld; binnen deze verzadigingslijn liggen een dampveld, omsloten door een heterogeen veld, waarvan de vloeistoflijn getrokken en de damplijn gestippeld is.

Bij drukverlaging breidt het dampveld zich uit en bij een zekeren

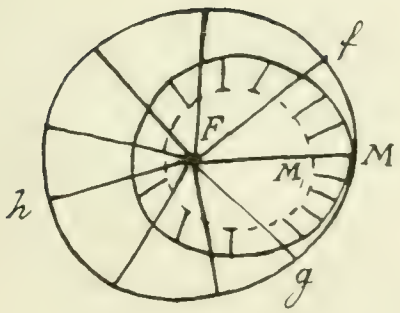


Fig. 1.

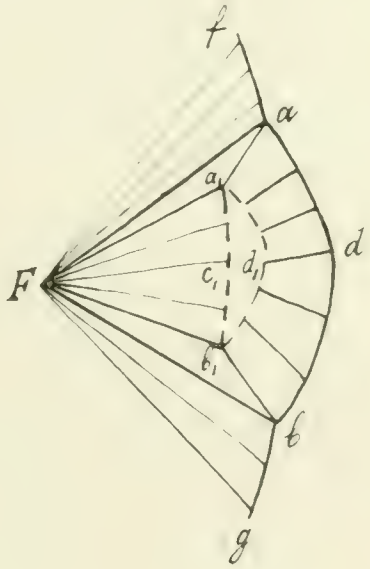


Fig. 2.

druk P_M raken de verzadigingslijn van F en de vloeistoflijn van het heterogene veld elkaar in M. Er ontstaat nu het driephasenevenwicht vast F + vloeistof M + damp M_1, voorgesteld door drie punten eener rechte lijn, terwijl de dampphase M_1 tusschen de punten F en M ligt. De reactie is dus $F + L \rightleftarrows G$ en wel van links naar rechts onder volumetoename, terwijl de druk P_M een maximum is.

Bij een druk, iets lager dan P_M, ontstaat nu een diagram zooals in fig. 2, waarin men zich echter de slechts ten deele geteekende verzadigingslijn $a\,f$ en $b\,g$ van F gesloten moet denken. De damp-

verzadigingslijn $a_1 c_1 b_1$, de vloeistoflijn $a d b$ en de damplijn $a_1 d_1 b_1$ zijn slechts voor zoover geteekend, als zij stabiele toestanden voorstellen.

Wij hebben vroeger gezien dat uit het bij den druk P_M bestaande stelsel $F + L + G$ bij drukverhooging de stelsels $F + G$ en $L + G$ ontstaan; wij zien dit hier in fig. 1 en 2 eveneens bevestigd. Ook ziet men, in overeenstemming met den hiervoor aangehaalden regel, dat de beide driephasendriehoeken $F a a_1$ en $F b b_1$ zich bij drukverlaging zóó draaien dat de konjugatielijnen vast-vloeistof en bij drukverhooging zoo, dat de konjugatielijn vast-gas vooropgaat.

De beschouwing der andere gevallen laat ik aan den lezer over.

In onze vorige beschouwingen hebben wij den loop der verzadigings- en dampverzadigingslijnen onder eigen dampdruk vergeleken met de volumeverandering, die bij de omzetting van F en L en $F + G$ in $F + L' + G'$ plaats grijpt. Op dezelfde wijze zouden wij den loop der kookpunts- en dampkookpuntslijnen kunnen vergelijken met de bij deze reacties intredende entropieveranderingen. In plaats van aan de stelsels $F + L$ en $F + G$ eene volumevergrooting of- verkleining te geven, moeten wij aan deze stelsels dan een weinig warmte toe- of van hen afvoeren.

Distilleert men een ternaire vloeistof bij konstante temperatuur, dan neemt, zooals bekend, gedurende de distillatie de druk voortdurend af. De vloeistof en de ieder oogenblik overdistilleerende damp doorloopen daarbij eene kurve, die wij als distillatiekurve der vloeistof en van den damp onderscheiden. Wij krijgen, zooals bekend is, bundels van deze distillatiekurven, welke van een of meer bepaalde punten, de distillatiepunten, uitstralen en in een of meer bepaalde punten samenkomen.

Treedt er nu bij de temperatuur der distillatie ook nog een vaste stof F op, dan kan deze het verloop der distillatielijnen wijzigen; natuurlijk niet den theoretischen maar wel den experimenteelen loop.

Wij kunnen nu, naargelang de begin- en eindpunten der distillatiekurven binnen of buiten de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F liggen, verschillende gevallen onderscheiden, van welke wij echter slechts een enkel zullen beschouwen.

Kiezen wij eene temperatuur beneden het minimum-smeltpunt der vaste stof F, zoodat hare verzadigingslijn onder eigen dampdruk circumphasig is. In fig. 3 is een deel dezer verzadigingslijn met het punt van maximumdruk M en minimumdruk m geteekend; de gestippelde kurve $M_1 s_1 a_1 b_1$ is een deel der bijbehoorende damplijn.

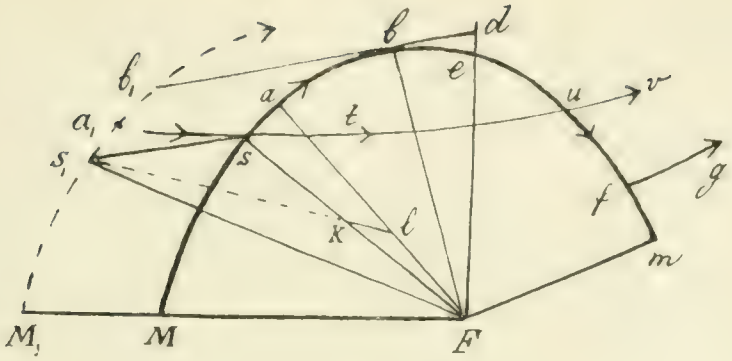


Fig. 3

Uit de ligging der punten M en m is duidelijk dat de pijltjes hier niet, zooals in de vorige figuren, de richting van toenemenden druk, maar die van afnemenden druk aangeven.

Denken wij ons nu in fig. 3 de distillatiekurve van eene vloeistof en hare geconjugeerde dampkurve geteekend. Het is nu duidelijk dat, als de eerste de verzadigingslijn onder eigen dampdruk niet snijdt, de tweede de dampverzadigingslijn ook niet zal snijden en omgekeerd. Verder ziet men dadelijk in dat in dit geval de distillatiekurve door het optreden der vaste stof geen verandering zal ondergaan.

Anders is echter als de distillatiekurve, zooals in fig. 3 de kurve $r\,s\,t\,u\,v$, de verzadigingslijn onder eigen dampdruk snijdt; de pijltjes op deze kurve $r\,s\,t\,u\,v$ geven de richting van afnemenden druk, dus tevens de richting aan, waarin de vloeistof zich bij de distillatie beweegt. Het is nu duidelijk dat met een snijpunt s van de distillatiekurve der vloeistof en de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F een snijpunt s_1 van de distillatiekurve van den damp en de dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk van F overeenkomen moet. Daar s_1 den damp voorstelt, die met den vloeistof s in evenwicht kan zijn, zoo moet de distillatiekurve van de vloeistof in s aan de lijn $s\,s_1$ raken.

Trad er geen vast F op, dan zou de vloeistof r bij distillatie de kurve $r\,s\,t\,u\,v$ doorloopen; nu gebeurt echter, als zij is s aangekomen is, iets anders. Onttrekt men nl. aan de vloeistof s eene kleine hoeveelheid damp s_1, dan zal de nieuwe vloeistof door een punt der lijn $a\,F$ worden voorgesteld; men moet zich het punt a dan dicht bij s denken. De nieuwe vloeistof zal zich nu splitsen in vast F en de oplossing a der verzadigingslijn onder eigen dampdruk. De vloeistof doorloopt dus niet de distillatiekurve $s\,t\,u$, maar beweegt zich, onder afscheiding van F, langs de verzadigingslijn onder eigen

dampdruk van s naar a. Vormt men nu weer een weinig damp, die met de vloeistof a in evenwicht kan zijn, dus den damp a_1, dan beweegt de vloeistof a zich, onder afscheiding van F, langs de verzadigingslijn onder eigen dampdruk in de richting naar b.

Als, zooals in fig. 3 voor het punt b aangenomen, de konjugatielijn vloeistof-damp (dus de lijn b_1 b) in het vloeistofpunt b de verzadigingslijn onder eigen dampdruk raakt, dan gaat, zooals wij vroeger gezien hebben, het stelsel $F + L$ bij eene oneindig kleine drukverandering in $F + L' + G'$ over, zonder dat er vaste stof oplost of uitkristalliseert. Onttrekt men echter wat meer damp, zoodat de vloeistof b in d overgaat, dan zet deze zich onder oplossing van F in vloeistof e om. De vloeistof s zal dus bij distillatie een deel der verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F eerst onder afscheiding en daarna onder oplossing van vast F doorloopen. Het punt f, waarin weer alle vaste stof verdwenen is, zal in het algemeen niet met het punt u der distillatiekurve $r s t u v$ tezamen vallen. Van het punt f uit volgt de vloeistof nu bij verdere distillatie eene distillatiekurve $f g$.

Trad er geen vaste stof F op, dan zou de vloeistof r bij de distillatie de distillatiekurve $r s t u v$ doorloopen; nu er echter wel vaste stof F optreedt, nu doorloopt zij eerst kurve $r s$, daarna kurve $s b f$ en ten slotte kurve $f g$. Uit de voorgaande beschouwingen volgt: als eene distillatiekurve de verzadigingslijn onder eigen dampdruk ontmoet, dan volgt zij, van af dit snijpunt, een deel der verzadigingslijn onder eigen dampdruk en verlaat haar in een ander punt volgens eene distillatielijn, die ten opzichte der eerste verschoven is.

Men kan dit ook zoo uitdrukken: als bij de distillatie eener vloeistof zich een vaste stof F afscheidt, dan verlaat de vloeistof de distillatiekurve om een deel der verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F te volgen. Zoodra bij de voortgezette distillatie de vaste stof F weer verdwijnt, volgt de vloeistof ook weer eene distillatiekurve, die echter niet met het verlengde der eerste samenvalt. Het optreden der vaste stof heeft dus de vloeistof op eene andere distillatiekurve gebracht.

Ofschoon, zooals boven gezien, het optreden eener vaste stof in het algemeen de verschuiving eener distillatielijn ten gevolge heeft, zoo kan in sommige gevallen toch geene verschuiving optreden, zoodat de vloeistof, ná het verdwijnen der vaste stof, het verlengde der oorspronkelijke distillatiekurve doorloopt. Dit zal het geval zijn als de damp slechts een der drie komponenten bevat; de distillatiekurven der vloeistof worden dan rechte lijnen, die van damp en distillaat reduceeren zich tot een enkel punt.

Als eene distillatiekurve van eene vloeistof de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F in het punt b ontmoet, dan zal zij niet binnen het heterogene gebied dringen maar deze verzadigingskurve in b raken; hare dampdistillatiekurve zal dan de dampverzadigingskurve eveneens raken.

Onder alle de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F snijdende distillatiekurven is er eene, die zich op bijzondere wijze gedraagt; het is die, welke in het punt M de verzadigingslijn snijdt en de lijn MM_1 dus in M raakt. Onttrekt men nl. aan de vloeistof M een weinig van den damp M_1, dan zal M hare samenstelling niet veranderen, maar zal de reactie: vloeistof M vast F + damp M_1 optreden. Distilleert men den damp nu voortdurend weg, dan zal, zonder dat de druk verandert, de vloeistof M verdwijnen en alleen de vaste stof F overblijven. De in M komende distillatiekurve eindigt dus in dit punt, zonder verder de verzadigingskurve van F te volgen.

Wat er nu verder gebeurt is afhankelijk van de temperatuur; deze is, zooals wij vooropgezet hebben, lager dan het minimumsmeltpunt van F gekozen. Wij kunnen nu twee gevallen onderscheiden.

1°. De distillatietemperatuur is hooger dan het maximumsublimatiepunt van F. De verzadigings- en de dampverzadigingskurve van F onder eigen dampdruk hebben dan een vorm als in fig. 7 (I), de isothermisch-isobarische diagrammen als in de fig. 1 (I)—6 (I).

Nadat bij de distillatie de vloeistof M verdwenen is en dus alleen de vaste stof F overblijft, zal de druk, die met fig. 2(I) overeenkomt, dalen tot den druk, waarvoor fig. 5 (I) geldt. Bij dezen druk treedt nu de reactie: vast F vloeistof m + damp m_1 op. Distilleert men den damp nu voortdurend weg dan zal, zonder dat de druk verandert, de vaste stof F verdwijnen en de vloeistof m overblijven. Bij verdere distillatie doorloopt de vloeistof nu de van punt m in fig. 3 uitgaande distillatiekurve.

De vloeistof doorloopt dus eerst eene bij den druk P_M in het punt M eindigende en daarna eene bij den druk P_m van het punt m uitgaande distillatiekurve; bij den overgang der vloeistof van de eene op de andere distillatiekurve, dus tusschen de drukken P_M en P_m, zet ze zich om in de vaste stof F.

2°. De distillatietemperatuur is lager dan het maximumsublimatiepunt van F. De verzadigings- en de dampverzadigingskurve van F onder eigen dampdruk hebben dan een vorm als in fig. 11 (I), de isothermisch- isobarische diagrammen als in fig. 1 (I), 2 (I), 3 (I), 4 (I), 8 (I), 9 (I) en 10 (I).

Zoodra bij de distillatie de vloeistof M verdwenen is en dus alleen de vaste stof F overblijft, zal de druk, die met fig. 2 (I)

overeenkomt, dalen. Als thans echter de druk P_m, die thans met fig. 3 (I) overeenkomt, bereikt is, zal de vaste stof F zich niet, zooals in het vorige geval, kunnen splitsen. Bij verdere drukverlaging ontstaat fig. 10 (I); de stof F zal dus alleen nog in vasten toestand optreden. Bij verdere drukverlaging trekt de dampverzadigingskurve van fig. 10 (I) zich samen en valt ten slotte bij een bepaalden druk met het punt F zamen. De vaste stof F kan nu met damp van de samenstelling F in evenwicht zijn, of met andere woorden: de stof F sublimeert.

De vloeistof doorloopt dus eerst eene bij den druk P_M in het punt M eindigende distillatiekurve, waar ze zich in de vaste stof F omzet, die bij verdere drukverlaging bij een bepaalden druk sublimeert. De distillatie der vloeistof gaat dus ten slotte in eene sublimatie van de vaste stof F over.

Wij zullen thans onderzoeken wat er gebeurt als men een vloeistof distilleert, die met een vaste stof F verzadigd is. Wij nemen een vloeistof s (fig. 3) en de vaste stof F in zulke verhouding, dat het komplex door het punt K der lijn $s\,F$ voorgesteld wordt. Wij onttrekken nu aan dit komplex K een weinig damp s_1, die met dit komplex in evenwicht kan zijn; het komplex komt nu in l en splitst zich dus in vloeistof a + vast F. Het rechte lijntje $K\,l$ is nu een element van de kurve, die het komplex K bij zijne distillatie zal doorloopen; wij zullen deze kurve de komplexdistillatiekurve noemen. Uit de afleiding dezer kurve volgt nu dadelijk dat de raaklijn, in het punt K aan de door dit punt gaande komplixdistillatiekurve getrokken, door het punt s_1 gaat. Verder is het duidelijk dat dit voor alle op de lijn Fs liggende komplexen geldt. Hieruit volgt: om de richting der raaklijn aan eene komplexdistillatiekurve in een punt (k) te vinden, neme men den driephasendriehoek, wiens konjugatielijn vast-vloeistof (sF) door dit punt (K) gaat. De lijn, die dit punt (K) met het damppunt (s_1) van den driephasendriehoek verbindt, is de gezochte raaklijn. Wij kunnen dit ook zoo uitdrukken: in het snijpunt eener komplexdistillatiekurve met eene konjugatielijn vast-vloeistof gaat de raaklijn aan deze kurve door het bij die konjugatielijn behoorende damppunt.

Hieruit volgt: snijdt men een bundel van komplexdistillatiekurven door eene conjugatielijn vast-vloeistof, dan vormen de raaklijnen in deze snijpunten een bundel van rechte lijnen, die alle door het bij die konjugatielijn behoorende damppunt gaan. Verder is het duidelijk dat de dampdistillatiekurve, welke den op ieder oogenblik overdistilleerenden damp voorstelt, de dampverzadigingslijn van F onder eigen dampdruk is.

Men kan nu aantoonen dat eene komplexdistillatiekurve in ieder punt hare convexe zijde naar het bijbehoorende damppunt keert en dat een bepaald punt een buigpunt is, als de door dit punt gaande raaklijn aan de dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk van F raakt en dit laatste raakpunt zelf geen buigpunt is.

Snijdt men een bundel van komplexdistillatiekurven door eene conjugatielijn vast-vloeistof, dan gaan, zooals vroeger gezien, de raaklijnen in deze snijppnten alle door het bij deze conjugatielijn behoorende damppunt. Ligt nu in de nabijheid van dit damppunt de dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk buiten den driephasendriehoek, dan is geen der boven genoemde snijpunten een buigpunt.

Wij kunnen ons door de buigpunten der komplexdistillatiekurven eene kurve gebracht denken, die wij de buigpuntskromme zullen noemen; men kan deze kromme op de volgende wijze vinden. Wij leggen in het punt X der dampverzadigingslijn onder eigen dampdruk eene raaklijn; het snijpunt dezer raaklijn met de bij het punt X behoorende konjugatielijn vast-vloeistof zullen wij S noemen. Doorloopt men het punt X de verzadigingskurve onder eigen dampdruk dan doorloopt het punt S de gezochte buigpuntskurve.

Deze buigpuntskurve gaat steeds door de punten M_1 en m_1 der dampverzadigingskurve [Fig. 7 (I), 11 (I), 12 (I)] en, als men door F eene raaklijn aan deze dampverzadigingskurve kan trekken, ook door het punt F. Voor ons doel heeft alleen het binnen het heterogene gebied liggende stuk der buigpuntskurve beteekenis en wel voor zoover zij de konjugatielijnen vast-vloeistof tusschen de punten, die de vaste stof en de vloeistof aangeven, snijdt.

In de snijpunten van de verzadigingskurve onder eigen dampdruk met de buigpuntskurve raakt de konjugatielijn vloeistof-damp aan de dampverzadigingskurve.

In de nabijheid van een maximum- of minimumpunt van het driephasenevenwicht $F + L + G$ is de driephasendriehoek zeer smal en kan men, zooals vroeger gezien, vele gevallen onderscheiden. Uit eene beschouwing dezer gevallen blijkt het volgende.

Wij stellen, evenals vroeger, de vloeistof met den maximumdruk door M en den bijbehoorenden damp door M_1, de vloeistof met den minimumdruk door m en den bijbehoorenden damp door m_1 voor. De komplexdistillatiekurven hebben in de nabijheid der lijn FM (Fm) eene aan deze lijn ongeveer evenwijdige richting van F naar M (m) of omgekeerd. Ligt echter het damppunt M_1 (m_1) tusschen F en M (m), dan gaan ze van F en M (m) naar het punt M' (m_1) of omgekeerd en buigen in de nabijheid van dit punt in bepaalde richting van de lijn FM (Fm) af of naar deze lijn toe.

Nemen wij thans eens eene distillatietemperatuur, lager dan het maximumsublimatiepunt van de stof F; de verzadigingslijn onder eigen dampdruk van F en hare bijbehoorende damplijn heeft dan een vorm als in fig. 11 (I). In fig. 4 is een deel $Mdbm$ dezer verzadigingslijn geteekend; de bijbehoorende damplijn is weggelaten. Uit eene beschouwing der driephasendriehoeken leidt men nu gemakkelijk den loop der komplexverzadigingskurven af; de pijltjes geven de richting aan, waarin het komplex zich bij de distillatie beweegt. Snijdt men deze komplexdistillatiekurven door eene door het punt F gaande rechte lijn, dan moeten de raaklijnen en de krommingen in deze snijpunten voldoen aan de hiervoor afgeleide voorwaarden.

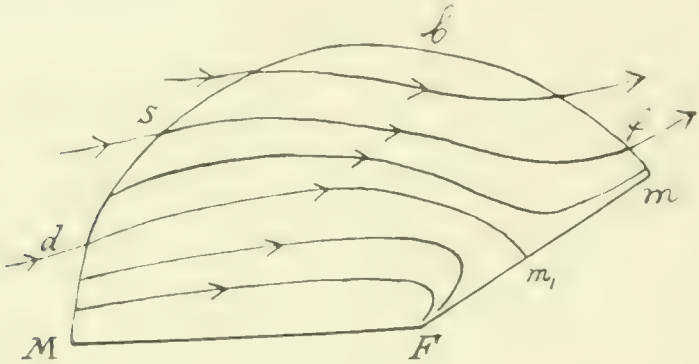


Fig. 4.

Denkt men zich een driephasendriehoek in de nabijheid der lijn $Fm_1 m$, zoodat het damppunt dicht bij m_1 en het vloeistofpunt dicht bij m ligt, dat ziet men dat een deel der komplex-distillatiekurven naar het punt F en een ander deel naar het punt m moet gaan, terwijl er eene is, die, zonder na F of m af te buigen, tot het punt m_1 nadert. Deze is door dm_1 voorgesteld. Het punt b der fig. 4 komt met het gelijknamige punt der fig. 3 overeen; het is dus dat punt der verzadigingslijn onder eigen dampdruk; waarin de zijde vloeistof-gas van den driephasendriehoek deze verzadigingslijn raakt. De punten d en b verdeelen den tak $Mdbm$ der verzadigingslijn onder eigen dampdruk in drie stukken.

Distilleert men de vloeistof d dan vormt zich een komplex $F + L$, dat de komplexdistillatiekurve dm_1 doorloopt; de druk daalt dus van P_d tot den minimumdruk P_m en de vloeistof zelve doorloopt de kurve dbm. Naarmate de druk tot P_m nadert, zullen de vloeistof en de vaste stof F meer en meer in die verhouding achterblijven, waarin zich uit hen de damp m_1 kan vormen; in de laatste oogenblikken der distillatie ziet men dus vaste stof en vloeistof tegelijk verdwijnen.

Wij nemen thans eene vloeistof c van den tak Md. Bij distillatie dezer vloeistof vormt zich een komplex $F + L$, dat de van c naar F gaande komplexdistillatiekurve doorloopt. De druk daalt dus van P_c tot den minimumdruk P_m en de vloeistof zelf doorloopt den tak cbm. Hoe dichter de druk tot P_m nadert, des te minder vloeistof zal het komplex bevatten, dat ten slotte practisch alleen uit de vaste stof F zal bestaan.

Nemen wij thans eene vloeistof s van den tak db; deze vormt bij distillatie een komplex $F + L$, dat de komplexdistillatiekurve sf doorloopt. De druk daalt dus van P_s tot P_f en de vloeistof zelf doorloopt de kurve sbf; de vloeistof s gaat dus, eerst onder afscheiding en daarna onder oplossing van de afgescheiden vaste stof, in de vloeistof f over.

Men ziet hieruit dat het punt d een grenspunt is en wel zoo, dat alle vloeistofdistillatiekurven, die de verzadigingslijn onder eigen dampdruk tusschen d en M treffen, niet, en alle, die deze kurve tusschen d en b treffen, wel uit het heterogene gebied uittreden.

Neemt men eene distillatietemperatuur, hooger dan het maximumsublimatiepunt, maar lager dan het minimumsmeltpunt van de stof F, dan heeft de verzadigings- en dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk een vorm als in fig. 7 (I). Alle vloeistofdistillatiekurven, die deze verzadigingskurve treffen, treden uit het heterogene gebied uit. De beschouwing der andere gevallen laat ik aan den lezer over.

(Wordt vervolgd.)

Scheikunde. — De heer Schreinemakers biedt, mede namens den Heer D. J. van Prooije eene mededeeling aan over: „*Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en water bij* 35°.

Als vaste phasen, die bij 35° met verzadigde oplossingen in evenwicht kunnen zijn, treden in dit stelsel op: het anhydrische Na_2SO_4, het hydraat $MnSO_4 . H_2O$ en de twee anhydrische dubbelzouten:

$$D_{9.10} = (MnSO_4)_9 . (Na_2SO_4)_{10} \text{ en } D_{1.3} = MnSO_4 . (Na\ SO_4)_3.$$

De reeds vroeger beschreven dubbelzouten:

$$MnSO_4 . Na_2SO_4 , 2H_2O \text{ en } MnSO_4 . Na_2SO^4 . 4\ H_2O$$

zijn door ons niet gevonden, terwijl omgekeerd de door ons gevonden dubbelzouten tot nog toe niet waren beschreven. Ook de nauwkeurige bereiding en oplosbaarheid der vroeger beschreven zouten is slechts onvoldoende bekend, zoodat het moeielijk te beslissen valt of deze

[1]) Marignac en Geiger, A. Min. [5] 9. 15. Mag. Pharm. 11 27.

misschien metastabiel zijn, dan wel of het toeval ons misschien twee metastabiele zouten in handen heeft gespeeld.

De bij 35° optredende evenwichten zijn in de figuur schematisch aangegeven; de beide dubbelzouten zijn door de punten $D_{9.10}$ en $D_{1.3}$, het $MnSO_4 . H_2O$ is door het punt Mn_1 voorgesteld. De isotherme bestaat uit vier takken, nl.:

ab de verzadigingslijn van het Na_2SO_4
bc „ „ „ „ $D_{1.3}$
cd „ „ „ „ $D_{9.10}$
de „ „ „ „ $MnSO_4 . H_2O$

De juiste ligging dezer takken kan met behulp van de in tabel I aangevoerde bepalingen worden geteekend.

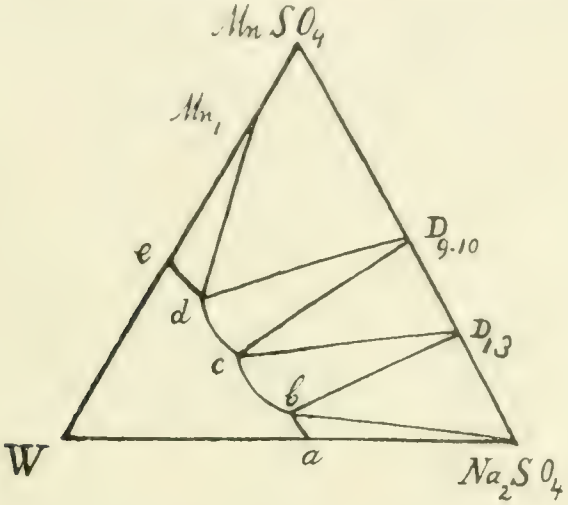
TABEL I.

Samenstelling in gewichtsprocenten der bij 35° verzadigde oplossingen en resten.

Oplossing		Rest		Vaste phase
% $MnSO_4$	% Na_2SO_4	% $MnSO_4$	% Na_2SO_3	
39.45	0	—	—	$MnSO_4 . H_2O$
33.92	5.23	43.84	4.50	„
33.06	7.97	50.85	23.22	$MnSO_4 . H_2O + D_{9.10}$
32.76	7.71	49.35	14.71	„
32.92	7.42	43.49	7.76	„
31.05	9.20	39.21	28.73	$D_{9.10}$
27.67	10.76	33.44	21.81	„
22.14	14.28	37.44	35.46	„
14.58	20.01	31.06	35.50	„
13.96	21.91	24.51	40.65	$D_{9.10} + D_{1.3}$
12.19	22.49	18.63	47.18	$D_{1.3}$
10.45	23.41	18.40	49.53	„
7.43	26.58	18.53	55.45	„
5.69	29.31	17.02	55.00	„
5.11	30.52	9.11	61.58	$D_{1.3} + Na_2SO_4$
2.96	31.33	1.46	67.40	Na_2SO_4
0	33	—	—	„

Uit de tabel blijkt dat de met $Mn\,SO_4 . H_2O + D_{9.10}$ verzadigde oplossing drie maal bepaald is.

Om de samenstelling der vaste stoffen, waarmede de oplossingen verzadigd zijn, te kunnen afleiden is niet alleen de samenstelling van eene dergelijke oplossing, maar ook haar bijbehoorende rest bepaald.



Van tak *cd* zijn, zooals uit de tabel blijkt, behalve de twee eindpunten, nog vier oplossingen en hun bijbehoorende resten bepaald; zet men deze in de figuur uit en teekent men de vier conjugatielijnen, dan snijden deze de zijde $Mn\,SO_4 — Na_2\,SO_4$ in een punt, dat 48.89 % $Mn\,SO_4$ en dus 51.11 % $Na_2\,SO_4$ aangeeft. Het dubbelzout $Mn\,SO_4 . Na_2\,SO_4$ bevat echter 51.53 % $Mn\,SO_4$ en dus 48.47 % $Na_2\,SO_4$, zoodat de vaste stof, waarmede de oplossingen van tak *cd* verzadigd zijn, niet het dubbelzout $Mn\,SO_4 . Na_2\,SO_4$ of een zijner hydraten kan zijn. Berekent men uit de gewichtsprocentige samenstelling van het snijpunt de moleculaire samenstelling, dan vindt men: $(Mn\,SO_4)_9\,(Na_2\,SO_4)_{10} = D_{9.10}$.

Van tak *bc* zijn, zooals uit de tabel blijkt, behalve de twee eindpunten *b* en *c* nog vier oplossingen en hun bijbehoorende resten bepaald; deze vier konjugatielijnen snijden de zijde $MnSO_4—Na_2SO_4$ in een punt, dat de samenstelling van het dubbelzout: $MnSO_4\,(Na_2SO_4)_3 = D_{1.3}$ aangeeft. Dit dubbelzout bevat 26.16 % $Mn\,SO_4$ en dus 73.84 % $Na_2\,SO_4$.

Het gedrag van beide dubbelzouten ten opzichte van water volgt dadelijk uit de figuur, als men hierin het hoekpunt W met de punten $D_{1.3}$ en $D_{9.10}$ vereenigt. Daar de lijn $W.D_{1.3}$ de kurve *bc* en de lijn $W.D_{9.10}$ de kurve *cd* snijdt, zoo volgt hieruit dat beide dubbelzouten bij 35° in water zonder ontleding oplosbaar zijn.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt een mededeeling aan van den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: *„Over de verdeelingswet der energie"*. II.

(Mede aangeboden door den Heer P. ZEEMAN).

In mijn vorige mededeeling over dit onderwerp is een fout geslopen en wel in vergelijking (5) op bladz. 1099 van dit deel van deze verslagen. Die formule had moeten luiden:

$$\frac{\int \frac{1}{16} q^2 e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma p^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} q\,(q \ldots p)\, \Pi\, dq dp}{\int e^{\frac{\psi - \frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma p^2}{\theta}} q\,(q \ldots p)\, \Pi\, dq dp} = \frac{\theta}{2} \frac{e^{\frac{h\mathbf{r}^2}{\theta}}}{e^{\frac{h\mathbf{r}}{\theta}} - 1}. \qquad (5a)$$

In verband daarmee moeten de vergelijkingen op pag. 1100 luiden:

$$\int e^{\frac{-\frac{1}{16}\Sigma q^2 - \frac{1}{16}\Sigma q^2}{\theta}} q\,(q \ldots p) \left| \frac{1}{8} q^2 - \frac{\mathbf{r}^2 h}{e^{\frac{h\mathbf{r}}{\theta}} - 1} \right| \Pi\, dp dq = 0.$$

$$\int e^{-\frac{\frac{1}{16} q^2}{\theta}} f(q\mathbf{r}) dq = \left(1 - \frac{\mathbf{r} h}{\theta} \right) e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{2}}.$$

Ik wil hier in verband met het toen besprokene nog de volgende opmerkingen maken.

§ 6. Het is duidelijk, dat men voor de kans, dat een bepaalde van de variabelen p of q tusschen bepaalde grenzen ligt, niet de normale waarschijnlijkheidskromme vindt. Gaat men echter de energie na van een spectraalgebied, dat, hoewel klein, toch nog zeer vele elementaire trillingen omvat, dan vindt men een andere waarschijnlijkheidskromme dan voor één enkele elementaire trilling. Is het spectraalgebied voldoende klein, dan zal de straling zich als homogene straling aan ons voordoen. Slechts bij waarneming over een lang tijdsverloop (d. w. z. lang vergeleken bij den trillingstijd) zal de inhomogeniteit zich door zwevingen in de amplitude openbaren. Om den oogenblikkelijken toestand te vinden zal men een elementaire trilling kunnen voorstellen door:

$$a \sin \frac{2\pi t}{T} + b \cos \frac{2\pi t}{T}$$

en de resulteerende trilling door:

$$(\Sigma a) \sin \frac{2\pi t}{T} + (\Sigma b) \cos \frac{2\pi t}{T}.$$

Hierin kunnen de afzonderlijke a's en b's allerlei waarden hebben. De kans, dat zij tusschen bepaalde grenzen liggen, wordt niet door een normale waarschijnlijkheidskromme voorgesteld. Maar dat neemt niet weg, dat de kans voor een waarde van $A = \Sigma a$ wèl door een normale kromme voorgesteld wordt, indien de som maar een aantal termen bevat, dat voldoende groot is.

Denkt men nu, dat de vibratoren een zoodanige demping hebben, dat zij nog merkbaar meetrillen met een groot aantal elementaire trillingen, waarvan de periode niet veel van de grondperiode van den vibrator verschilt, dan zal ook voor de beweging der vibratoren de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling gelden. De gemiddelde energie van een lineairen vibrator zal waarschijnlijk door de daarvoor door PLANCK gegeven formule

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\theta}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

juist worden voorgesteld, zoodat de kans, dat de snelheid van een vibreerend deeltje s bedraagt zal worden voorgesteld door:

$$C e^{-\frac{\frac{1}{2} m s^2}{\frac{1}{3} U}} ds \text{ waarbij } \overline{\tfrac{1}{2} m s^2} = \frac{1}{2} U = \frac{1}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\theta}} - 1} .$$

Het is waar, dat formule (11) berekend is met behulp van een vergelijking van de gedaante (1) pag. 1096, terwijl een dergelijke formule niet kan gelden. Maar hier treedt een verschil in de theorie van PLANCK en de hier door mij aangegeven opvatting aan den dag. Immers: is de quantenhypothese juist, dan kan vergelijking (1) ook niet bij benadering vervuld zijn en is het slechts als een toeval te beschouwen, indien zij toch tot de juiste waarde voor U leidt. Volgens de hier ontwikkelde opvatting daarentegen, kan vergelijking (1) weliswaar niet streng vervuld zijn, maar kan zij toch met vrij groote benadering gelden, en ligt het zelfs, in verband met de scherpte der spectraallijnen, voor de hand te vermoeden, dat dit het geval zal zijn. Het komt mij dan ook voor, dat wij reden hebben te ver-

wachten, dat wij de kinetische energie van deeltjes, die roteeren of die door botsingen gestoorde banen beschrijven, met groote benadering zullen kunnen vinden, door met behulp van de gewone mechanische en electromagnetische grondvergelijkingen de beweging dezer deeltjes in het normale stralingsveld [1]) na te gaan. Volgens de quantenhypothese moest het zeer kwestieus schijnen of een dergelijke berekening een juist bedrag voor de snelheid der deeltjes zou opleveren.

Indien het zou blijken, dat de bewegingsvergelijkingen der electronen niet bij benadering door vergelijking (1) worden voorgesteld, dan zouden deze conclusies niet gewettigd zijn. Men zou dus ook geen reden hebben te verwachten, dat de snelheden der vibratoren verdeeld zouden zijn volgens de snelheidsverdeelingswet van MAXWELL. Het ligt naar het mij voorkomt voor de hand te onderstellen, dat de normale waarschijnlijkheidskromme eerder voor de hoeveelheid van beweging dan voor de snelheid zal gelden. Is de massa constant, dan behoeven wij dit onderscheid niet te maken, maar indien de massa variabel is, brengt een normale waarschijnlijkheidsverdeeling van de hoeveelheid van beweging mee, dat voor de snelheid zulk een verdeeling *niet* geldt. Bij LORENTZ-electronen zullen de afwijkingen van de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling, die het gevolg zijn van de massaverandering, klein blijven, althans bij praktisch bereikbare temperaturen. Daarvoor zal men de kinetische energie in het stralingsveld wel mogen berekenen, alsof de massa constant was.

Door de zoo gevonden uitdrukking der kinetische energie naar T te differentieeren vindt men op de bekende wijze c_v, behalve dat hieraan een term voor de potentieele energie moet worden toegevoegd.

§ 7. *De potentieele energie. De ruimteverdeeling.*

Voor de ruimteverdeeling van massa-deeltjes geldt volgens de klassieke mechanica de wet, dat, als n het aantal deeltjes per volume-eenheid voorstelt en ε de potentieele energie van één deeltje de uitdrukking

$$n\, e^{\overline{\varepsilon}} = \text{constant in de ruimte} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Bij een mengsel geldt een dergelijke uitdrukking voor elk van de bestanddeelen. Wil men het volume der deeltjes in aanmerking nemen, dan kan men schrijven, dat

$$\frac{1}{V-2b}\, e^{\overline{\varepsilon}} = \text{constant} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12a)$$

[1]) Onder normaal stralingsveld versta ik het stralingsveld waarin de energieverdeeling die van het zwarte of normaal spectrum is.

waarin V het volume per gram-molecuul van de stof en $V-2b$ de in dat volume aanwezige „beschikbare ruimte" voorstelt. Zooals bekend is, is de logarithme dezer uitdrukking gelijk aan de thermodynamische potentiaal [1]) voor het bestanddeel, waarvoor de uitdrukking is opgeschreven. Alle thermodynamische evenwichten, zoowel die van enkelvoudige stoffen als van mengsels, als ook die, waarbij geladen deeltjes een rol spelen, kunnen uit de, het eerst door BOLTZMANN gebruikte vergelijking (12a) worden afgeleid.

Hoe is het nu volgens de nieuw op te bouwen mechanica? Zal daarbij deze wet van BOLTZMANN ook gelden? Het antwoord op deze vraag moet ontkennend luiden.

Denken wij ons b.v. de coëxistentie van vloeistof en damp. Zelfs als wij aannemen, dat in elk van beide phasen de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling heerscht, zal de gemiddelde kinetische energie der moleculen in de twee phasen verschillend zijn. Dit verschil wordt natuurlijk pas merkbaar bij uiterst lage temperaturen, waarbij de moleculen in de vloeistofphase, die als vibratoren van korter trillingstijd zijn te beschouwen dan die in de gasphase, een merkbaar kleinere energie hebben, dan hun volgens de equipartitiewet zou toekomen. Dit zal natuurlijk invloed hebben op de dichtheid der gasphase, die kleiner gevonden wordt, dan zij volgens de klassieke statistische mechanica zou zijn.

Overeenkomstige beschouwingen gelden voor de contact potentiaal verschillen bij lage temperaturen.

Behalve voor de verdeeling van massapunten in de ruimte kunnen soortgelijke beschouwingen ook toegepast worden voor andere vraagstukken, b.v. voor de orientatie van de assen van polaire deeltjes onder invloed van richtende krachten. Volgens de klassieke mechanica werd de kans, dat de as van een polair deeltje met moment m in een krachtenveld $\mathfrak{H}$ een hoek α met de richting van deze kracht maakt, voorgesteld door:

$$e^{\frac{m\mathfrak{H}\cos\alpha}{\theta}} \frac{\sin\alpha}{2}\, d\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Volgens onze beschouwing zal bij lage temperatuur de kans, dat α een aanzienlijk bedrag heeft kleiner zijn, dan door deze formule wordt aangegeven. Daardoor vindt men b.v. het CURIE-punt bij hooger temperatuur dan formule (13) zou doen vermoeden althans bij die stoffen, waar dit punt zoo laag ligt, dat bij de

[1]) Of wijkt hiervan slechts af door een temperatuurfunctie, die voor het al of niet bestaan van evenwicht niet van belang is.

CURIE-temperatuur de gemiddelde kinetische energie der rotaties der moleculen kleiner is, dan zij volgens de equipartitie wet zijn moest.

§ 8. Het is duidelijk, dat bovenstaande beschouwingen een uiterst voorloopig karakter dragen. Vele problemen zijn erin genoemd, maar geen enkel is erin tot een behoorlijk uitgewerkte oplossing gebracht. Later hoop ik in staat te zijn sommige punten nader uit te werken. Ik meen echter te hebben aangetoond, dat het opstellen van een nieuwe mechanica, zooals bedoeld in mijn eerste mededeeling over dit onderwerp, voor de geheele thermodynamica van het grootste gewicht is. Ik heb dit gedaan in de hoop, daardoor de aandacht der mathematici op het probleem te vestigen en voornamelijk op de integraalvergelijking (5*a*) of een daarmee overeenstemmende vergelijking[1]), door het oplossen waarvan het opstellen van de nieuwe mechanica een belangrijke stap nader zou zijn gebracht.

Er zijn enkele verschijnselen die tegenwoordig veelal in het licht der quantentheorie worden beschouwd, en waarvan uit het bovenstaande niet blijkt, hoe zij samenhangen met de nieuwe mechanica, die de oplossing van de vraag naar de energieverdeeling moet leveren. Voornamelijk valt hieronder het vraagstuk van de emissie van electronen onder invloed van licht- en Röntgenstraling.

Bij de thermodynamische toepassingen komt het mij voor, dat de quantentheorie soms quantitatief en steeds qualitatief juiste uitkomsten zal geven. Haar strekking is toch om de kinetische energie van vibratoren met korte perioden in overeenstemming met de waarneming tot beneden het equipartitie-bedrag te verminderen. En deze gemiddelde energie is het die steeds tot waarneming komt, — of de daarmee nauw samenhangende ruimteverdeeling.

Of de toepassing op electronen-emissie gerechtvaardigd is lijkt mij minder zeker. Uit een theoretisch oogpunt lijkt mij geen enkele grond voor de juistheid der beschouwingen te bestaan. En of de aansluiting aan het experiment voldoende is om de gerechtigdheid der beschouwingen te waarborgen, lijkt mij voorloopig nog kwestieus.

Nemen wij in het bijzonder de theorie van SOMMERFELD voor deze verschijnselen met behulp van de quanten van actie, dan komt het mij voor, dat deze (hoewel misschien op zich zelve juist zijnde) niet

[1]) Ik zeg een daarmee overeenstemmende vergelijking, omdat ik, zooals ik op p. 1099 reeds opmerkte, niet geheel zeker was, dat ik terecht de coördinaten van het electron in deze vergelijking buiten beschouwing liet. Mogelijkerwijs moet de functie φ behalve van de q's en de p's ook van de „eigen coördinaten" van het electron afhangen en moeten in verband hiermee ook aan het product der differentialen nog de differentialen deze coördinaten worden toegevoegd.

in verband staat met eenige mogelijke theorie van het normaalspectrum. Denken wij b.v. twee gelijke kanonnen met gelijke projectielen maar met ongelijke kruitladingen. Het projectiel met de grootste kruitlading zal de grootste kinetische energie verkrijgen, en dat wel in den kleinsten tijd. En zoo kan men zich denken, dat de moleculaire krachtswerking van dien aard is, dat steeds de grootste energieomzetting den kleinsten tijd vereischt, op de wijze als SOMMERFELD dit onderstelt. Dit is een kwestie van moleculaire krachtswerking; het heeft niets te maken met de wetten der mechanica en is b.v. met de wetten der klassieke mechanica volstrekt niet in strijd. Ik althans kan een dergelijke tegenstrijdigheid niet ontdekken. Maar indien inderdaad de hypothese van SOMMERFELD met de klassieke mechanica bestaanbaar is, dan is zij ook met de spectraalformule van RAYLEIGH vereenigbaar en behoeft zij volstrekt niet te leiden tot de spectraalformule van PLANCK.

Natuurkunde. De heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 134*a* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en S. WEBER, „*Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof.*"

§ 1. *Inleiding* [1]). Het onderzoek van de afhankelijkheid van de inwendige wrijving van gassen van de temperatuur bij dichtheden in de nabijheid van de normale, is vooral van belang voor de kennis van het mechanisme der botsing van twee moleculen, of, bij eenatomige gassen nog eenvoudiger, van twee atomen. Uit den aard der zaak is het wenschelijk dit onderzoek bij een zelfde stof over een zoo groot mogelijk gebied van gereduceerde temperatuur uit te strekken. Dit geeft aan do zeer lage temperaturen en aan stoffen als waterstof, neon en helium eene bijzondere beteekenis.

Door de leerlingen van DORN [2]) is in Halle in de laatste jaren een systematisch onderzoek over de wrijving van verschillende gassen verricht. Daarbij zijn zoowel absolute waarden als temperatuurcoëfficienten bepaald en is men ook tot de temperatuur van vloeibare lucht afgedaald.

Wij hebben met ons onderzoek in de eerste plaats beoogd het gebied der waterstoftemperaturen te betreden, terwijl de wrijvings-

[1]) In deze Mededeeling is ook verwerkt de beoogde mededeeling van KAMERLINGH ONNES en DORSMAN, waarop gewezen werd in Med. Suppl. no. 25. (Sept 1912) § 6, noot 1.

[2]) Eene samenvatting dezer onderzoekingen vindt men bij K. SCHMITT. Ann. d Phys. (30) p. 393, 1909.

toestel zoo werd ingericht, dat hij ongewijzigd ook voor helium bij heliumtemperaturen zou kunnen dienen. Maar het lag voor de hand voor de door ons onderzochte gassen de wrijving ook bij minder lage temperaturen na te gaan. Daardoor is gebleken, dat het behalve voor de bevestiging van de zooeven genoemde onderzoekingen tot de temperatuur van vast koolzuur, ook nog van belang was voor de kennis van de wrijving in het gebied der temperatuur van vloeibare lucht.

In het gebied der waterstoftemperaturen hebben wij de wrijving van waterstof bij het stroomen door eene capillair afhankelijk van den gemiddelden druk gevonden. Door de onderzoekingen van MAXWELL [1]) weet men, dat de inwendige wrijving van gassen bij de normale dichtheid onafhankelijk is van den druk, anderzijds is door WARBURG en VON BABO bij hun onderzoek omtrent koolzuur aangetoond, dat zij bij dichte dampen met de dichtheid toeneemt. Er is dus alle grond om de afhankelijkheid van de wrijving van den druk bij waterstofdamp nader te onderzoeken.

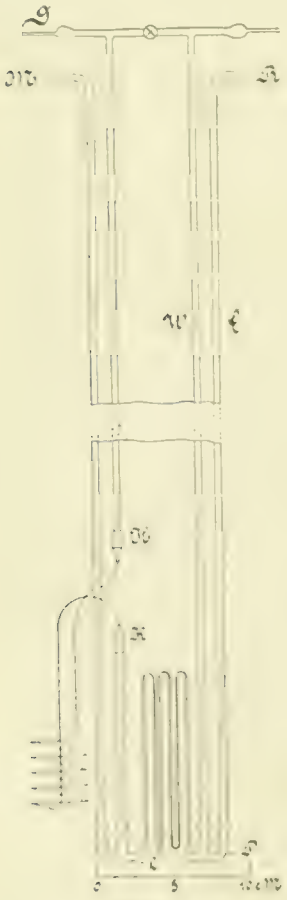


Fig. 1.

§ 2. *Methode.* De metingen werden verricht volgens de transpiratiemethode. Experimenteel levert deze misschien wel de meeste moeilijkheden op, maar het verwezenlijken van de voorwaarden, die bij de theoretische afleidingen ondersteld worden, schijnt daarbij het best mogelijk.

De door ons gekozen vorm (schematisch aangegeven in Fig. 1, vergelijk verder fig. 2), onderscheidt zich door de volgende eigenaardigheden:

1°. kan de druk aan de beide einden van de capillair, door welke het gas stroomt, zoolang als men wenscht, standvastig gehouden worden op een willekeurig bedrag.

2°. de gemiddelde druk en het drukverschil worden onmiddellijk aan de beide einden van de capillair gemeten,

3°. het gas stroomt voor het in de capillair treedt door een (in ons geval 70 cm. lange) koperen buis, waarin het de gewenschte temperatuur aanneemt.

[1]) Voor de oudere literatuur verwijzen wij naar Leiden, Comm. Suppl. n° 23 pag. 86.

De berekening der met de volgens de doorstroomingsmethode verrichte bepalingen geschiedt volgens de formules van O. E. MEYER en M. KNUDSEN [1]); zij geven voor de hoeveelheid gas, die door een capillaire stroomt:

$$Q = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{1}{\eta} (p_1 - p_2) \bar{p} \tau \frac{R^4}{L} \left(1 + \frac{4\xi}{R}\right)$$

waarin

$$\frac{\zeta}{\lambda} = 1.05 - \frac{1}{5 + \frac{\lambda}{R}} \quad \text{en} \quad \bar{p}\lambda = \sqrt{\frac{\pi}{8} \cdot \frac{1}{0{,}30967} \cdot \frac{\eta}{\sqrt{\varrho_1}}}$$

Hier is:

η = coefficient van inwendige wrijving.
R = straal van de capillair.
L = lengte van de capillair.
τ = tijd van doorstrooming.
$\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$ = gemiddelde druk.
p_1 = druk aan het begin der capillair.
p_2 = „ „ „ einde „ „
Q = de hoeveelheid, die doorgestroomd is, gemeten door het product van volume en druk en gecorrigeerd voor de temperatuur van de capillair.
ζ = de coefficient van glijding, die door de 2 laatste vergelijkingen bepaald is, waarin ϱ_1 het soortelijk gewicht van het gas.

De eenheden zijn die van het *C. G. S.* systeem.

§ 3. *Inrichting der toestellen.* Hoe de grootheden in deze formules bij de onderzoekingen bepaald werden is met behulp van fig. 2 gemakkelijk na te gaan.

Uit een voorraadcylinder werd het zuivere [2]) gas eerst in een pipet P gelaten, waarin het door samenpersing met behulp van kwik op passenden druk gebracht kan worden. Door een hoogdrukregelkraan C werd het dan met een koperen capillair geleid tot A, waar zich de capillair vertakt. De eene tak voert naar eene kwik-waterdifferentiaalmanometer, waarin het niveau van het water door regeling met de kraan C op constante hoogte gehouden werd. In het begin hebben we met oliemanometers gewerkt, die

[1]) M. KNUDSEN: Ann. d. Phys. 28, 1909. pag. 75.

[2]) Het gas was gezuiverd door het over een met vloeibare waterstof afgekoelde spiraal te laten strijken (Med. no. 84). Er werd later een spoor lucht in het gas opgemerkt, mogelijk is dit, niettegenstaande de genomen voorzorgen, bij het comprimeeren opgenomen.

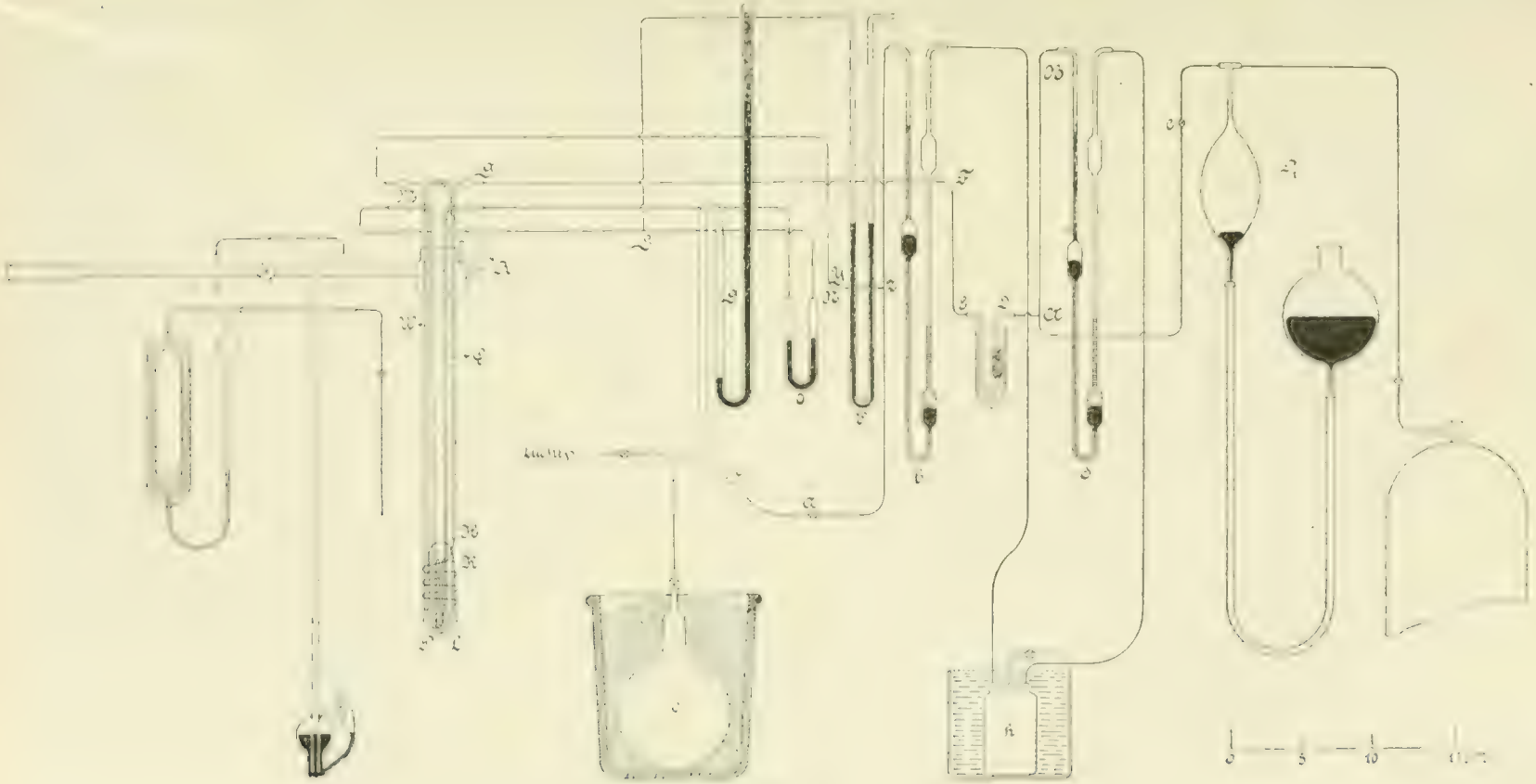


Fig. 2.

eene gemakkelijke instelling op willekeurigen druk veroorloven. Daarbij werden evenwel geen constante waarden voor den wrijvingscoefficient gevonden, hetgeen misschien een gevolg was van vast worden van oliedamp in de capillair. De oliemanometers werden derhalve vervangen door kwik-water-differentiaalmanometers.

De andere tak van de capillair bij A voert het gas verder door een staalcapillair EFG naar den wrijvingstoestel in den cryostaat.

Tusschen D en E bevond zich een U vormige buis met kool, gedompeld in vloeibare lucht, met behulp waarvan de laatste mogelijk aanwezige sporen lucht teruggehouden kunnen worden.

Een verticale glasbuis GH voerde het gas verder. Hieraan was gesoldeerd de spiraalvormig gebogen kopercapillair van ongeveer 70 cM. lengte, waarin de boven aangegeven en noodzakelijk gebleken voorkoeling van het gas plaats vond. Deze eindigt in K van waar het gas naar L geleid werd. In L, feitelijk een klein reservoir, verdeelt zich de leiding in 2 takken t. w. de capillair en de leiding LMN naar den kwikmanometer O. L en P konden direct door een, met een kraan voorziene, parallel aan de capillair geschakelde, buis met elkaar in verbinding gebracht worden. Bij het uitpompen was dit noodzakelijk. De capillair gaat geleidelijk over in L, waar binnen men het gas als in rust mag beschouwen. Dit is van belang voor de correctie van HAGENBACH, die onder deze omstandigheden vervalt. Van S voert verder een tak TU naar een tweeden kwikmanometer v, die den druk p, aan het begin van de capillair, aanwees. Door de capillair, (ongeveer 65 cM. lang en met een diameter van 0,122 mm.) stroomde het gas in P. Evenals bij L voert van hier eene leiding PQR naar het andere einde van den kwikmanometer O. Met behulp van dezen manometer leest men dus het verschil $p_1 - p_2$ af. Een andere leiding $WMYZ$ voert het gas van P uit naar Z. Z staat aan de eene zijde in verbinding met een kwik-water differentiaal-manometer b aan de andere zijde echter over a met c. Bij a bevindt zich een regelkraan, die het mogelijk maakt het niveau van den manometer b tijdens de proef op constante hoogte te houden. Zoodoende kan men dus tijdens de proef, afgezien van de kleine schommelingen, die een gevolg zijn van het regelen met de twee kranen, $p_1 - p_2$ en p_1 standvastig houden. De buis c is verbonden met een voor de volumetrische bepalingen bestemde en in ijs geplaatste ballon e, waarvan het volume ongeveer $4L$ was. De druk van het gas in dit reservoir werd voor en na elke proef door aflezing van den manometer g bepaald. Zooals men ziet, wordt een klein gedeelte van dit volume niet door ijs op 0° C. gebracht het blijft nagenoeg op de temperatuur van de omgeving. Dit deel bedraagt echter slechts 1.5 % van het geheele volume.

De drie manometers werden met een kathetometer afgelezen, en waren zoo opgesteld, dat alle drie door draaiing van den kathetometer konden gezien worden.

De temperatuur van de wrijvingscapillair werd bepaald met behulp van een daarnaast geplaatsten platinaweerstandsthermometer, die door vergelijking met een standaard weerstandsthermometer aan den waterstofthermometer van het Laboratorium was aangesloten.

Wat de inrichting van den cryostaat met roerder betreft, zoo kan verwezen worden naar Med. N°. 123. De meettoestellen waren gedompeld in een cryostaatglas juist gelijk aan dat van den heliumcryostaat. Gelijk in § 1 opgemerkt, is het nl. de bedoeling met denzelfden toestel de wrijving van heliumdamp bij heliumtemperatuur te bepalen. Het cryostaatglas was bedekt met een kap, welke gelijkt op die van de heliumcryostaat, doch op voor de hand liggende wijze vereenvoudigd was. In fig. 2 is het cryostaat glas met roerder en thermometer weggelaten.

§ 4. *Loop der proeven.* Nadat de luchtdichte sluiting afdoende gecontroleerd en verder alles in orde bevonden was, werd een proef op de volgende wijze verricht. De volumeter en het geheele toestel werden leeg gepompt en de kraan a gesloten. De kraan c werd thans geopend, en daarmede zoo geregeld, dat de manometers b en d de gewenschte instelling hadden. Was deze bereikt, dan begon de proef en werd tegelijk met het begin van het regelen met kraan a de knop van een chronometer neergedrukt. Tijdens de proef werd met de kranen a en c als boven aangegeven zoo geregeld, dat de als indicatoren dienende differentiaalmanometers een standvastige aanwijzing gaven; tegelijkertijd werden de manometers O en V afgelezen, en wel werden de kleine schommelingen, die hoogstens 1 % bedroegen, zoo goed mogelijk opgeteekend. Door bepaling van een gemiddelde waarde vindt men uit deze aflezingen het drukverschil, dat tijdens de proef tusschen de uiteinden van de capillair bestond. Vermindert men met $\frac{p_1 - p_2}{2}$ de aflezingen op manometer v zoo vindt men den gemiddelden druk p.

De chronometer werd onmiddellijk na het neerdrukken van den knop met de standaardklok van het laboratorium vergeleken. Deze diende dan verder als tijdmeter. Het einde der proef werd op dezelfde wijze geregistreerd. Tegelijkertijd werd de kraan a gesloten. Daarna werd de druk in den volumeter afgelezen, en hiermede waren de noodzakelijke gegevens bepaald.

De temperatuurverdeeling in den cryostaat bij de verdamping van het bad kan een bron van fouten worden daar de verdeeling van de dichtheid in de afvoerbuizen van de capillair daardoor ver-

andert. Deze buizen en de tijd van doorstroomen werden daarom zoo gekozen, dat de fouten, die hiervan het gevolg hadden kunnen zijn, te verwaarloozen waren.

Gewoonlijk werden de proeven bij een gemiddelden druk van ongeveer $^1/_2$ atm. genomen.

Door RUCKES [1]) is aangetoond, dat het criterium van REYNOLDS ook voor gassen geldt. Wanneer men de kritische snelheid voor onze proefnemingen bij de waterstoftemperaturen bepaalt, vindt men daarvoor 3253 $^{cm}/_{sec}$, terwijl de grootste bij de proeven voorkomende snelheid 419 $^{cm}/_{sec}$ was.

§ 5. *Uitkomsten.* Bij de eerste bepalingen van de metingen, met waterstof verricht op de wijze in de vorige § aangegeven, werd de wrijvingscoefficiënt hoe langer hoe grooter, hetgeen daardoor verklaard kan worden, dat de waterstof nog sporen lucht bevatte, die in de capillair vast vroor. Daarom werd de vroeger beschreven buis met kool aangebracht. De latere bepalingen gaven standvastige uitkomsten.

Het geheele waarnemingsmateriaal is in Tabel I samengevat. De eerste kolom bevat de temperatuur in Kelvingraden, de tweede en derde het drukverschil en den gemiddelden druk. Deze resultaten zijn, zooals gezegd, uit een groot aantal waarnemingen berekend, de afwijkingen van het gemiddelde waren ongeveer $2^0/_{00}$. De 4de kolom bevat den doorstroomingstijd in seconden, de 5de de druktoename in den volumeter.

Deze druktoename geeft in verband met het volume de hoeveelheid van het doorgestroomde gas en deze moet tot den gemiddelden druk en temperatuur van de doorstroomde buis herleid worden. Hiertoe werd de toestandsvergelijking gebruikt, die uit de metingen van KAMERLINGH ONNES en DE HAAS (Comm. N°. 127) en KAMERLINGH ONNES en BRAAK (Comm. N°. 97*a*), werd afgeleid.

De twee eerste waarnemingen werden gebruikt om het toestel te ijken, waarbij met MARKOWSKI [2]) $\eta_0 = 841.10^{-7}$ werd aangenomen, terwijl voor C in de formule van SUTHERLAND 83 genomen werd.

Hierdoor worden dan de waarden bepaald, welke onder $\eta'.10^7$ gegeven zijn. Hieraan werden correcties aangebracht voor de verandering van R^4 L met de temperatuur en voor de glijding. De gecorrigeerde waarden staan in kolom 7 onder onder $\eta . 10^7$.

Uit Tabel I blijkt onmiddellijk de nauwkeurigheid, welke men wat de toevallige fouten betreft, aan de metingen mag toeschrijven. Zooals boven gezegd werden de bepalingen gewoonlijk bij een gemid-

[1]) W. RUCKES Ann. d. Phys. 25, 1908 pag. 983.

[2]) H. MARKOWSKI. Ann. d. Phys. 14. 1904 pag. 742.

delden druk van een halve atmosfeer gedaan. Boven en bij zuurstoftemperaturen is een bepaling bij één druk voldoende, bij waterstoftemperaturen bleek dit niet langer het geval te zijn. Tabel I

TABEL I.

T K.	$p_{cm.Hg}$	$P_{cm.Hg}$	τ_{sec}	ΔP_{cmHg}	$\eta' . 10^7$	$\eta . 10^7$
293.90	11.455	41.83	12739	1.479	„	887.2
293.88	10.750	42.61	16814	1.866	„	
170.2	10.315	43.42	4755.5	1.282	616.8	609.2
170.2	10.310	43.43	6600.5	1.777	617.0	609.4
89.60	6.020	39.47	4760.0	1.999	399.4	392.1
89.65	5.545	40.39	3472.5	1.374	399.4	392.1
89.65	8.485	38.86	3045.0	1.773	399.8	392.5
70.9	6.010	39.48	2610.0	1.711	323.1	316.7
70.9	8.385	38.91	2301.5	2.056	326.2	319.8
70.9	8.300	38.92	1834.0	1.614	327.7	321.3
20.06	4.648	39.08	1264.2	6.565	114.1	111.5
20.04	4.651	39.16	1264.0	6.628	113.5	110.9
20.03	4.630	39.70	1265.5	6.694	113.5	110.9
20.04	3.945	20.40	1684.1	4.021	108.5	106.0
20.04	4.190	19.12	1576.3	3.799	107.0	103.5
20.04	4.580	20.71	1625.0	4.575	108.4	105.9
20.04	4.603	20.37	1357.6	3.787	108.2	105.7

toont aan, dat de wrijving hier met de dichtheid verandert en wel gelijk in § 1 opgemerkt, in dezelfde richting als door WARBURG en BABO bij koolzuurdampen werd gevonden. Onze differentiaalmanometers waren nog niet, zooals beoogd wordt, ingericht om met verschillende middendrukken te werken, en het toestel was dus weinig geschikt om den invloed van den druk te bepalen. Om evenwel een paar proeven met anderen druk uit te voeren, werden, zooals uit de teekening te zien is, de twee differentiaalmanometers met een kunstmatige atmosfeer h in verbinding gesteld.

Bij de verdere bepalingen, omtrent de afhankelijkheid van de wrijving van de dichtheid, die wij ons (zie § 1) voorstellen te doen zou het echter wel kunnen blijken dat, waar het slechts op relatieve bepalingen aankomt, de dempingsmethode misschien de geschiktste is.

In Tabel II zijn onze resultaten met die van MARKOWSKI en van KORSCH[1]) samengevat (de laatste zijn met een kruisje gemerkt). Fig. 3 toont aan dat onze metingen zich goed bij de vroegere aansluiten. Een uitzondering vormt KORSCH's bepaling in vloeibare lucht. De oorzaak

[1]) H. MARKOWSKI loc. cit. en K. SCHMITT loc. cit.

hiervan is vermoedelijk gelegen in een onvoldoende voorkoeling in Kopsch's toestel, want het is onwaarschijnlijk dat hier de dichtheid reeds een belangrijken invloed zou hebben [1]).

TABEL II.

T° K	$\eta_{bep.} \cdot 10^7$	$\eta_s \cdot 10^7$	$\eta_{ber.} \cdot 10^7$
457.3*	1212	1203	1207
373.6*	1046	1050	1052
293.95	—	887.2	886
287.6*	877	874	875
273.0*	844	843	843
261.2*	821	814	816
255.3*	802	800	803
233.2*	760	747	757
212.9*	710	697	709
194.4*	670	648	666
170.2	609.3	582	608
89.63	392.2	326	389
[78.2	374.2	284	354]
70.87	319.3	257	329
20.04	105—111	58	137

In kolom 3 onder $\eta_s \cdot 10^7$ zijn de met de formule van Sutherland voor $\eta_0 = 841.10^{-7}$ en $c = 83$ berekende waarden gegeven. De afwijkingen worden bij nog lagere temperaturen zeer groot, in vloeibare waterstof meer dan 100 %.

Dat de formule van Sutherland voor waterstof bij de temperatuur van vloeibare lucht niet meer geldt, is reeds door Kopsch opgemerkt, en ofschoon de door hem gevonden afwijking gedeeltelijk op rekening van onvoldoende voorkoeling schijnt te moeten worden gesteld, blijft zijne gevolgtrekking toch in het geheel juist, daar het bedrag van de afwijking van de formule van de waarnemingen ook bij de temperatuur van vloeibare lucht reeds grooter is dan dat van de afwijking ten gevolge van gebrekkige voorkoeling bij zijne proeven.

[1]) De in een volgende mededeeling te behandelen waarnemingen voor *He* toonen aan, dat een dergelijke afhankelijkheid niet bestaat.

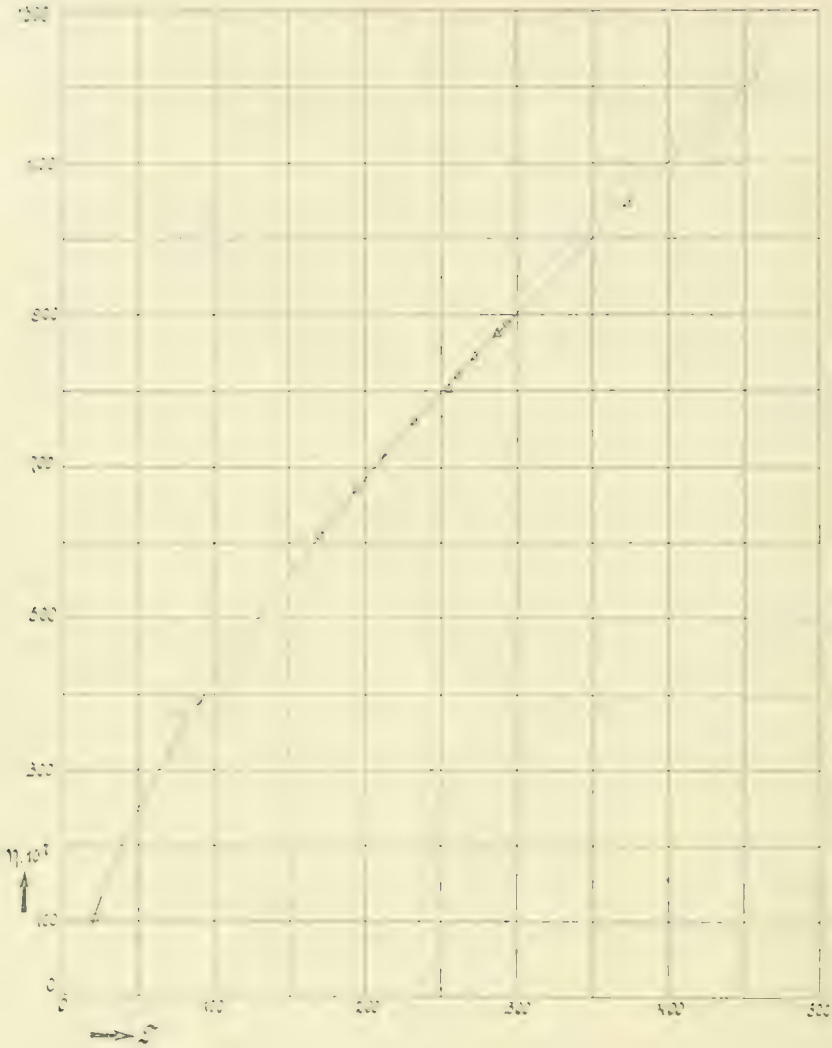


Fig. 3

Wij beproefden of wij een eenvoudige betrekking konden vinden tusschen $log\ \eta$ en $log\ T$, die beter dan SUTHERLANDS formule met de waarnemingen overeenstemt. Kolom 4 onder $\eta_{ber}\ 10^7$ bevat de met behulp der formule

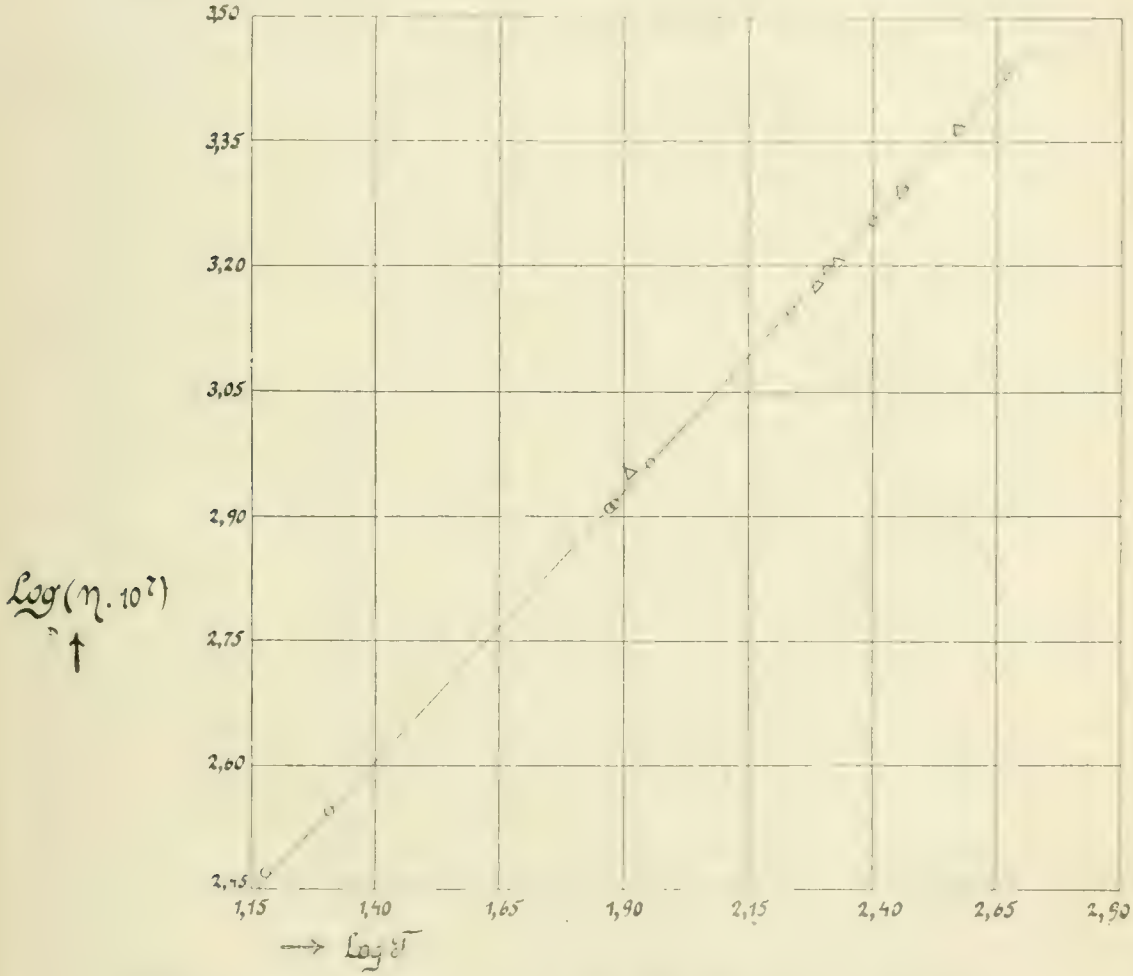
$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{273}\right)^{0.695}$$

berekende waarden van η.

De overeenstemming is bevredigend tot bij de temperatuur van gereduceerde zuurstof. Wij komen op deze afwijking terug in de volgende mededeelingen over de wrijving van Helium, waarin wij tevens nader de verandering van het kernvolume b_w met de temperatuur, gelijk zij uit onze proeven volgt, zullen behandelen.

Natuurkunde — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 134*b* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER: *„Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. II. Helium.*

§ 1. *Uitkomsten.* Met den zelfden toestel, die voor het onderzoek van de wrijving van waterstof was gebruikt[1]), werd een serie metingen met helium verricht. Volgens REYNOLDS zou de kritische snelheid 2960 $^{cm}/_{sec}$ bedragen; bij onze proefnemingen was de grootste snelheid 105 $^{cm}/_{sec}$. Alle waarnemingen zijn in tabel I samengevat. De



notaties zijn dezelfde als in de vorige Mededeeling over waterstof.

[1]) H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en S. WEBER: Meded. N°. 134a dit Zittingsverslag p. 1375.

Wederom werden de beide eerste waarnemingen tot ijking van den toestel gebruikt, waarbij met K. SCHMITT[1]) $\eta_0 10^7 = 1887$ en C uit de formule van SUTHERLAND $= 78.2$ werd genomen. Wij verkregen zoo de onder $\eta' 10^7$ gegeven waarden. Hieraan werden correcties aangebracht voor de verandering van $\frac{R^2}{L}$ met de temperatuur en voor de glijding. De gecorrigeerde waarden staan in kolom 7 onder $\eta 10^7$.

Men ziet dat de meeste waarnemingen bij een gemiddelden druk van 40 cm. kwik verricht zijn. Bij 20°.1 K. hebben wij echter ook bepalingen bij 12 cm. kwik druk gedaan. Een blik op de tabel leert, dat de wrijving niet van de dichtheid afhankelijk is.

In Tabel II zijn onze bepalingen samengesteld met die, welke in Halle door SCHIERLOH en SCHMITT zijn gedaan. Deze zijn van een kruisje voorzien. Men ziet hieruit en uit fig. I dat onze uitkomsten zich zeer goed bij de vroegere aansluiten. Alleen schijnt de uitkomst

TABEL I.

Inwendige wrijving van helium bij nagenoeg normale dichtheid, waarnemingen en uitkomsten.

$T°$ K.	Δp cmHg	$\bar{p}$ cmHg	τ sec.	ΔP cmHg	$\eta' . 10^7$	$\eta . 10^7$
294°.50	10.83	36.81	13475	1.565	—	1994
294.55	7.892	44.43	13372	1.370	—	
250.3	9.870	42.98	9540.5	1.539	1806	1788
203.1	8.471	45.65	7828.5	1.622	1591	1564
170.5	8.522	42.60	7191.2	1.851	1420	1392
89.7	10.173	41.07	3201.0	2.709	943.7	917.9
89.8	8.480	44.60	2933.4	2.241	945.6	919.2
75.5	9.744	42.57	1828.1	1.999	841.8	817.6
74.7	7.037	45.30	3220.0	2.810	838.2	813.2
20.17	5.121	41.61	921.1	4.600	362.5	349.9
20.15	5.566	39.49	881.0	4.516	364.6	352.0
20.20	4.540	40.10	846.8	4.540	360.0	347.6
20.16	4.528	11.15	1788.8	2.113	362.9	351.5
20.16	4.530	12.28	1957.2	2.573	362.0	350.7
15.00	3.374	42.73	922.8	5.010	304.1	293.1
15.00	3.962	40.31	821.4	4.921	305.2	294.2
15.00	1.270	41.55	1514.1	2.981	307.5	296.4

van SCHMITT in vloeibare lucht te groot te zijn, wat misschien evenals bij de proeven van KORSCH om waterstof daardoor te verklaren is, dat het gas voor het in de capillair kwam, niet voldoende afgekoeld was.

[1]) K. SCHMITT: Ann. d. Phys. (30) 1909, pag. 393.

§ 2. *Voorstelling van de waarnemingen door een formule.* In dezelfde tabel zijn onder $\eta \cdot 10^7$ de waarden opgegeven, die de formule van SUTHERLAND met de aangenomen waarden van η_0 en C geeft. Door SCHMITT is reeds opgemerkt, dat bij de temperatuur van vloeibare lucht een duidelijke afwijking optreedt. Van deze opmerking geldt hetzelfde, wat wij reeds over die van KORSCH betreffende de afwijking van de formule van SUTHERLAND van de waarnemingen omtrent waterstof bij de temperatuur van vloeibare lucht hebben gezegd.

Bij de waterstoftemperaturen blijkt de formule van SUTHERLAND ten eenenmale ongeschikt om onze uitkomsten voor te stellen, zij

TABEL II.

Inwendige wrijving van helium bij nagenoeg normale dichtheid en voorstelling van de afhankelijkheid van de temperatuur door empirische formules.

$T°K$	$\eta_{bep.} \cdot 10^7$	$\eta_s \cdot 10^7$	$\eta_{ber.} \cdot 10^7$
456.8*	2681	2682	2632
372.9*	2337	2345	2309
294.5	—	1994	1982
291.8*	1980	1979	1970
290.7*	1967	1974	1965
250.3	1788	1771	1783
212.2*	1587	1563	1603
203.1	1564	1513	1558
194.6*	1506	1460	1516
170.5	1392	1317	1389
89.75	918.6	745	918.5
[79.9*	894.7	659	852.1]
75.5	817.6	628	821.3
74.7	813.2	621	815.5
20.17	349.8	135	348.9
15.00	294.6	92	288.7

geeft een twee tot driemalen te kleine waarde. We hebben verder getracht, of we de reeks van bepalingen door eene andere formule

konden samenvatten en hebben in kolom 4 onder $\eta_{ber} \cdot 10^7$ de waarden opgegeven, die we met de volgende formule

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{T}{273.1}\right)^{0.647}$$

berekend hebben.

Zooals men ziet, sluit deze empirische formule over het geheele uitgestrekte temperatuurgebied merkwaardig goed aan bij de gevonden waarden.

In eene volgende Mededeeling zullen wij de waarden voor

$$\frac{\eta_0}{\eta} \sqrt{\frac{T}{T_0}}$$

die uit onze proeven volgen, en verder de wrijvingscoefficiënten bij verschillende temperaturen voor verschillende stoffen in verband met de wet der overeenstemmende toestanden behandelen.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. N°. 133*b*: *Verdere proeven met vloeibaar helium H. Over den galvanischen weerstand van zuivere metalen enz.* VII. *Het spanningsverschil noodig voor het stroomen der electriciteit door kwik beneden* 4°.19 K." (Vervolg).

§ 9. *Proeven over bijmengselen als mogelijke bron van storingen.* Hoe groote zorg ook aan het zuiveren van het kwik steeds was besteed, het lag voor de hand de oorzaak van het optreden van een restweerstand in de eerste plaats in bijmengselen te zoeken. Deze toch kunnen aan den weerstand van het metaal een met de temperatuur weinig veranderenden *additieve* weerstand toevoegen, die evenredig aan het gehalte aan bijmengsel is. Aan zulk een additieven weerstand heb ik het (Meded. N°. 119) toegeschreven, dat de weerstand van zeer zuiver platina en uiterst zuiver goud bij helium temperaturen niet zooals door mij voor volstrekt zuivere metalen verwacht werd, verdween. Nu hadden de proeven wel de verwachting verwezenlijkt, dat het kwik zoover van bijmengselen bevrijd kan worden, als noodig is om den weerstand praktisch nul te doen worden. Maar mag men naar den additieven weerstand, dien zeer zuiver goud nog vertoont, oordeelen, dan zou het bij den restweerstand van kwik, die eerst bij de drempelwaarden van stroomdichtheid voor de laagste temperaturen bemerkbaar wordt, slechts op een bijmengsel van de orde van een millioenste van die sporen aankomen, welke in uiterst zuiver goud hoogstens aanwezig kunnen zijn. En dat het kwik in zooveel hoogere mate vrij van storende bijmengselen dan goud kon worden verkregen, was à priori te betwijfelen.

De proef werd daarom herhaald met vast kwik, waarin ik meende, dat eene uiterst kleine hoeveelheid van een ander metaal aanwezig zou zijn. Het kwik was na met behulp van vloeibare lucht in het luchtledige gedistilleerd te zijn, de eene maal met goud, de andere maal met cadmium in aanraking gebracht, waarna het weder met eene grootere hoeveelheid zuiver kwik vermengd was. Tot mijne verbazing verdween bij het kwik, dat deze behandeling had ondergaan de gewone weerstand op dezelfde wijze als bij het zuivere kwik [1]). Veel van den tijd aan het bereiden van zuiver kwik door distillatie met vloeibare lucht besteed had dus misschien bespaard kunnen worden, zonder dat de proeven over het sprongsgewijze verdwijnen van den weerstand met op de gewone wijze dubbel gedistilleerd kwik verricht, andere resultaten zouden hebben opgeleverd.

Zelfs bij het amalgaam, dat voor det verfoeliën van spiegels gebruikt wordt, verdween de gewone weerstand sprongsgewijze even als bij zuiver kwik. In verband met hetgeen zooeven over het vaste kwik werd opgemerkt is dit trouwens terstond te verklaren, wanneer men aanneemt, dat er tusschen de amalgaamkristallen, samenhangend en, niettegenstaande de aanraking met het andere metaal, zuiver gebleven, vast kwik zich bevindt. Want de stroom neemt, wanneer de gewone weerstand in het kwik nul wordt, om de amalgaankristallen heen zijn weg uitsluitend door dit metaal.

Waar de invloed van bijmengselen in den vorm van mengkristallen opgenomen in het vaste kwik op den achtergrond schijnt te treden, ligt de onderstelling, dat uit het kwik bij het bevriezen afgescheiden, of op andere wijze zich tusschen de kwik kristalmassa bevindende, minder geleidende, deeltjes een weerstand in de stroombaan brengen, zeer voor de hand. Maar wanneer men niet tevens aanneemt, dat het volstrekt zuivere kwik zelf een restweerstand bezit, is zij, omdat in een weerstandsvrije stroombaan alleen door een afsluiting over de geheele doorsnede met behulp van een gewonen geleider weerstand verkrijgt niet zeer waarschijnlijk. Wel kunnen deeltjes van de bedoelde soort evenals andere toevallige omstandigheden, bijv. de wijze van bevriezen en scheurtjes, van invloed zijn op het bedrag der drempelwaarde van de stroomdichtheid, maar de gevonden waarden der eerstgenoemde grootheid loopen, schoon sterk verschillend, toch te weinig uiteen om niet nevens de zooeven aan-

[1]) Misschien wordt in het vaste kwik zelfs niet een hoeveelheid van de orde van een duizendmillioenste aan zink of goud opgenomen. De toepassing van het gevoelig kenmerk van het verdwijnen van den weerstand kan misschien van waarde zijn voor de leer der vaste oplossingen. Natuurlijk kan hier slechts sprake zijn van opname in een vorm, die voor den weerstand in aanmerking komt, (mengkristallen)

gevoerde omstandigheden het bestaan van een eigen restweerstand, dien wij ter onderscheiding van den aan bijmengselen toe te schrijven *additieven* weerstand, een *microrestweerstand* zullen noemen, aan te nemen.

§ 10. *Proeven over een mogelijken invloed van de aanraking met een gewonen geleider op den suprageleidenden toestand van kwik.* Bij de zooeven gevolgde redeneering is stilzwijgend aangenomen, dat de wetten der stroomverdeeling tusschen twee elkaar aanrakende geleiders ook nog gelden, wanneer een dier geleiders uit beneden 4.°19 *K* afgekoeld kwik bestaat. Deze onderstelling zou wel eens niet juist kunnen zijn. In den gedachtengang van § 4 en lettende op de warmtebeweging, welke de electronen nu eens naar het binnenste dan weder naar het oppervlak van den geleider voert, schijnt eene voortschuiving der electronen in den galvanischen stroom zonder stroomarbeid door een suprageleider alleen mogelijk wanneer het oppervlak van deze uitsluitend in aanraking komt met een isolator, die de electronen volkomen veerkrachtig terugkaatst. Kunnen de electronen aan het oppervlak tot botsing komen met de atomen (of scherper de vibratoren) van een gewonen geleider, dan zullen zij bij die botsing immers stroomarbeid afstaan. Zoo zou dus een draad van suprageleidend kwik, wanneer zich ergens in de stroombaan een gewoon geleidend deeltje bevindt, ook wanneer dit niet de geheele overigens weerstandsvrije doorsnede verspert, daar ter plaatse weerstand kunnen vertoonen.

Deze overwegingen leidden tot de volgende proef. Een stalen capillair, voorzien met aanzetstukjes, waarin platinadraadjes voor de weerstandsmetingen, werd aan de luchtpomp zorgvuldig met kwik gevuld. De meetdraden dompelden gescheiden van de toe- en afvoerdraden in het kwik. Volgens de gewone wetten der stroomverdeeling moet dan beneden 4°,19 K de weerstand van dezen samengestelden geleider verdwijnen. Of het kwik zich in een glazen of stalen capillair bevindt doet dan tot de geleiding niet af. Zoo zou bijv. wanneer men zulk eene met kwik gevulde stalen capillair tot een klos opwond, en de windingen zonder ze te isoleeren, tegen elkaar drukte, de klos toch beneden 4°.19 K als magnetische klos kunnen dienen; de gewonden kwikdraad zou weerstandsvrij zijn en het staal zou dan de rol van den isolator spelen, die anders de verschillende windingen van de stroombaan in een magnetischen klos van elkander scheidt. Wanneer echter de boven gehouden redeneering juist was, zou daarentegen een kwikdraad, wanneer hij met een aansluitend stalen omhulsel voorzien werd, ook beneden 4°.19 K weerstand moeten behouden.

Bij herhaalde proefnemingen met de bovengenoemde staalcapillair bleek in tegenstelling met deze gevolgtrekking de weerstand van den kwikdraad daarin niet te verdwijnen. Toch mag daaruit niet worden afgeleid, dat de overblijvende weerstand door de aanraking met het staal aan het kwik is medegedeeld [1]). Er behoeft slechts ergens een klein scheurtje in het kwik over de geheele doorsnede te loopen, om het optreden van gewonen weerstand te veroorzaken. Hier zij dus al dadelijk vermeld, dat het later, toen gevonden was, dat ook de weerstand van tin sprongsgewijze verdwijnt, gelukte een minder twijfelachtige proef, dan met kwik mogelijk is, te doen met een uitgewalst constantaandraadje, dat met een dun laagje tin bedekt was. De weerstand van het tinlaagje verdween bij zwakke stroomen en lage temperatuur, terwijl het constantaan bij die temperatuur nog een gewone geleider blijft.

Wij mogen dus vooreerst wel vasthouden aan de gewone wetten der stroomverdeeling en ook in dit uiterste geval blijven aannemen, dat voor zoover het optreden der spanningsverschijnselen door eene plaatselijke verwarming tengevolge van een plaatselijke verandering van aard van den geleider moet worden verklaard, deze storing zich over de geheele doorsnede van de stroombaan moet uitstrekken. Dan blijft ook de slotsom van § 9, omtrent de waarschijnlijkheid van het bestaan van een microrestweerstand, van kracht.

(*Wordt vervolgd*).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan namens den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr.: „*Over de vrije weglengte van ionen in electrolyten.*"

(Zal in het volgende Zittingsverslag worden opgenomen.)

Voor de boekerij wordt ten geschenke aangeboden:

1. door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN een exemplaar van het door hem uitgebrachte „Verslag van den Staat der Sterrenwacht te Leiden en van de aldaar volbrachte werkzaamheden van 19 September 1910 tot 15 September 1912."

2. door den Heer J. BOEKE een exemplaar der dissertatie van den Heer H. WERKMAN: „*De ontogenetische ontwikkeling van den voorwand der tusschenhersenen en van de voorhersencommissuren bij lagere zoogdieren*" en een exemplaar van zijne studie: „*Beiträge*

[1]) Wanneer bij de proeven de weerstand verdwenen was, bleef er natuurlijk anderzijds ruimte voor de vraag of er wel aanraking tusschen staal en kwik was geweest.

zur Kenntnis der motorischen Nervenendigungen" I en II, (Sonderabdruck aus der internationalen Monatschrift für Anatomie und Physiologie. Bd. XXVIII).

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten de volgende Zitting der Afdeeling te houden op **Vrijdag 25 April** a.s., daar op Zaterdag 26 April de Vereenigde Vergadering der beide Afdeelingen van de Akademie wordt uitgeschreven.

De vergadering wordt gesloten.

ERRATUM.

In het Verslag der vergadering van 30 November 1912.

p. 884 r. 1 v. b. in plaats van veldsterkte leze men temperatuur

---

(10 April, 1913).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Vrijdag 25 April 1913.

Waarn. Voorzitter: de Heer D. J. KORTEWEG.
Secretaris: de Heer P. ZEEMAN.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 1394.
In Memoriam, P. H. SCHOUTE, p. 1396.
F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Iets over het wetenschappelijk werk van Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN," p. 1401.
L. E. J. Brouwer: „Eenige opmerkingen over het samenhangstype γ." p. 1412.
F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Evenwichten in ternaire stelsels." VII. p. 1419.
J. J. VAN LAAR: „Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het opstellen der toestandsvergelijking," (Aangeboden door de Heeren H. A. LORENTZ en F. A. H. SCHREINEMAKERS), p. 1433.
E. HEKMA: „Over fibrine in gel- en soltoestand. Tevens bijdrage tot de kennis van het bloedstollingsvraagstuk." (Aangeboden door de Heeren H. J. HAMBURGER en C. A. PEKELHARING). p. 1449.
I. SNAPPER: „Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes ook bij den mensch." (Aangeboden door de Heeren H. J. HAMBURGER en C. A. PEKELHARING). p. 1466.
L. J. J. MUSKENS: „De rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen (Fasciculus Deiters Ascendens)." (Aangeboden door de Heeren J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON en C. WINKLER). (Met één tabel). p. 1474.
C. VAN WISSELINGH: „Over den nucleolus en de karyokinese bij Zygnema." (Aangeboden door de Heeren J. W. MOLL en F. A. F. C. WENT). p. 1485.
E. H. BÜCHNER: „Colloïden en phasenleer." (Aangeboden door de Heeren A. F. HOLLEMAN en F. A. H. SCHREINEMAKERS). p. 1493.
W. H. JULIUS: „Uitkomsten van de stralingsmetingen, verricht in het eclipskamp bij Maastricht tijdens de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912," p. 1499.
J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte, volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich." (Aangeboden door de Heeren E. F. en H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN), p. 1513.
H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER: „Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen." III. p. 1530.
H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen," p. 1535.
Mevrouw P. CURIE en H. KAMERLINGH ONNES: „Over de straling van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof." p. 1537
J. W. VAN WIJHE: „Over de metamorphose van Amphioxus lanceolatus." p. 1549.
J. R. KATZ: „Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk." (Aangeboden door de Heeren C. A. PEKELHARING en A. F. HOLLEMAN), p. 1559.
Aanbieding van boekgeschenken, p. 1565.
Errata, p. 1565.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van de Heeren H. A. Lorentz en J. W. Moll, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

2°. Eene missive van Zijne Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 5 April j. l., met bericht dat bij Kon. Besluit van 31 Maart 1913, N°. 62, met ingang van 1 Januari 1913, het aan de Kon. Akademie toegekend jaarlijksche subsidie met *f* 4000,— is verhoogd en dat voor de uitbetaling zal worden zorg gedragen.

Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Eene missive van denzelfden minister dd. 14 April j.l. met bericht dat de benoemingen van de Heeren H. A. Lorentz tot Voorzitter en van den Heer D. J. Korteweg tot Onder-Voorzitter der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de Akademie door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

Voor kennisgeving aangenomen.

4°. Van Prof. Hugo Hergesell te Straatsburg, aan wien ditmaal de Buys Ballot-medaille werd toegekend, een schrijven dd. 24 Maart j.l. met dankzegging voor de hem verleende onderscheiding.

Voor kennisgeving aangenomen.

5°. Een schrijven van Prof. Waldeyer te Berlijn dd. 5 April j.l. met de mededeeling dat Dr. C. U. Ariëns Kappers, Directeur van het Ned. Centraal Instituut voor hersenonderzoek, benoemd is tot lid der „Brain-Commissie".

Voor kennisgeving aangenomen.

6°. Een programma van den 3den internationalen wedstrijd om een prijs van 3000 Lire, ingesteld door Prof. Elia De Cyon, welke om de twee jaren wordt uitgeschreven door de Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de „Reale Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna".

Ter kennisname beschikbaar gesteld.

7°. Een schrijven van den Heer Slomnesco te Genève dd. 2 April j.l., met een bijgesloten manuscript „Sur la constitution énergétique de l'Univers."

Zal gedeponeerd worden in 't Archief der Akademie.

8°. Een tiental gedrukte "Recommendations and reports", welke

de „Royal Society" te Londen zal indienen ter 5e algemeene vergadering van de Internationale Associatie der Akademiën te St. Petersburg.

Een exemplaar daarvan zal worden in handen gesteld van de gedelegeerden onzer Akademie naar die vergadering.

9°. Een schrijven van den Heer G. A. F. Molengraaff, dd. 22 April j.l. met de mededeeling, dat door het onverwachte vervroegen van den datum, waarop het 12e internationale geologen-congres te Toronto zal bijeenkomen, voor hem moeilijkheden zijn ontstaan, die het hem niet mogelijk maken dit congres als gedelegeerde der Ned. Regeering en vertegenwoordiger der Akademie bij te wonen.

Aan den Minister en aan het Bestuur van het congres werd hiervan mededeeling gedaan.

10°. Een schrijven van Mevrouw de Wed. M. Schoute-Pekelharing, waarin kennis gegeven wordt van het overlijden op 18 April j.l. van haar echtgenoot, wijlen het lid der Akademie, Prof. P. H. Schoute.

Dit schrijven werd met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit bericht zegt de Voorzitter het volgende:

Mijne Heeren!

Met

PIETER HENDRIK SCHOUTE

is van ons heengegaan een man die op de beoefening der wiskundige wetenschap in Nederland een overwegenden invloed heeft uitgeoefend. Zóó groot was die invloed dat onder hen die in ons vaderland gedurende de laatste tientallen van jaren aan den wiskundigen wetenschappelijken arbeid hebben deelgenomen, er weinigen zullen zijn die hem niet met dankbaarheid als een hunner leermeesters, in ruimeren of engeren zin, zullen erkennen. Indien er toch iemand gemakkelijk toegankelijk was en boven velen bereid en, door zijne omvangrijke kennis en wiskundig inzicht, in staat anderen tot steun en aanmoediging te strekken dan was het SCHOUTE.

Op 21 Jan. 1846 te Wormerveer geboren uit een dier geslachten van energieke handelaren en industrieelen die de Zaansche nijverheid tot zoo grooten bloei wisten op te voeren ontving SCHOUTE aldaar, en later aan het gymnasium te Deventer, zijne eerste opleiding, en verwierf zich vervolgens te Delft in 1867 het diploma van Civiel Ingenieur. Veel meer echter dan tot de techniek voelde hij zich aangetrokken tot de studie der zuivere meetkunde en wist van zijn voogd, na aan de voorwaarde van het voleindigen zijner ingenieursstudie te hebben voldaan, de toestemming te verwerven zijne studiën te Leiden voort te zetten. Aldaar promoveerde hij in 1870 op eene dissertatie over „Homographie, toegepast op de theorie der oppervlakken van den tweeden graad", waarin hij de door CHASLES en anderen langs meer analytischen weg verkregen resultaten op zuiver meetkundige wijze afleidde, daarmede reeds toonende in welke richting zijn latere oorspronkelijke arbeid gelegen zoude zijn.

Na zijne promotie was hij als leeraar achtereenvolgens van 1871—1874 te Nijmegen, daarna tot 1881 te 's-Hage werk-

zaam. In laatstgenoemd jaar werd hij tot hoogleeraar in de wiskunde aan de Groningsche Hoogeschool benoemd, om aan die Hoogeschool tot aan zijn overlijden verbonden te blijven.

Was dus SCHOUTE's openbaar leven weinig rijk aan uiterlijke gebeurtenissen, des te rijker werd het aan wetenschappelijken arbeid.

Toch verliepen er na zijne promotie acht jaren eer opnieuw van zijne werkzaamheid naar buiten bleek, althans wat betreft het gebied waarop hij later zoude uitmunten [1]). Eerst in 1878 neemt de breede stroom zijner wiskundige geschriften een aanvang, om dan echter onafgebroken voort te vloeien; men kan wel zeggen tot aan den dag van zijn overlijden. Stellig echter zijn die acht jaren voor SCHOUTE's ontwikkeling niet verloren gegaan. Hij dankt er waarschijnlijk die uitgebreide kennis op zeer verschillend wiskundig gebied aan, die naast pittigheid van vorm en degelijkheid van inhoud van den aanvang af voor zijne geschriften kenmerkend is.

Wat de strekking dier geschriften aangaat, al wordt een enkele maal de aanloop van uit de algebra, de statica of de kinematica genomen, deze is overwegend meetkundig. Zelden of nooit wordt daarbij het gebied der differentiaal-meetkunde betreden waarop echter SCHOUTE, zooals zijne wetenschappelijke vrienden weten, geenszins een vreemdeling was. Maar binnen het op die wijze begrensde gebied is zijne werkzaamheid van zeer veelzijdigen en afwisselenden aard. Tot de theorie der kegelsneden en tweedegraadsoppervlakken, der hoogere krommen en oppervlakken, der complexen en congruenties en der meetkundige transformaties worden talrijke bijdragen geleverd van projectieven of metrischen aard of van uit het standpunt der meetkunde van het aantal; een enkele maal betreffen zij het gebied der „Geometria situs".

In 1891 echter komt er eene nieuwe wending in de richting zijner werkzaamheid. Het eerst blijkt dit uit eene voordracht over de regelmatige lichamen in ruimten van meer dimensies, gehouden in de wiskundige sectie van het Utrechtsche Natuur-

[1]) Van 1875 tot 1876 verscheen van zijne hand een leerboek en een handboek der Kosmografie.

en Geneeskundig Congres. Hoewel op zich zelf beschouwd minder belangrijk, daar zij in hoofdzaak slechts een helder overzicht van bekende resultaten gaf, is deze voordracht merkwaardig als de voorloopster van, en wellicht de aanleiding tot, een reeks onderzoekingen die SCHOUTE's naam voor immer zullen vestigen. Al wordt door hem nog menigmaal tot vroegere onderwerpen teruggekeerd, van toen af treedt toch de meerdimensionale meetkunde meer en meer op den voorgrond.

Hoewel ook dit nieuwe gebied, voor zoover het den Euclidischen grondslag behoudt, door SCHOUTE zeer veelzijdig bearbeid wordt, trekt toch wel zéér bijzonder de leer der polytopen zijne aandacht. Daaraan alleen is bijna een dertigtal zijner geschriften gewijd. Enkele daarvan kwamen tot stand in samenwerking met Mrs. BOOLE STOTT gedurende vakantiedagen die SCHOUTE gaarne in Engeland doorbracht. Het geheel bijzondere intuitievermogen van Mrs. BOOLE STOTT en SCHOUTE's strengere methode steunen elkander daarin op de gelukkigste wijze.

Niet te verwonderen is het dat omstreeks 1900 de geniale Hamburgsche wiskundige SCHUBERT onzen SCHOUTE als den aangewezen persoon beschouwde om aan de onder zijne leiding verschijnende reeks van uitstekende handboeken ter inleiding tot de verschillende takken der wiskunde, er een toe te voegen over de meerdimensionale meetkunde. Aan die opdracht voldeed SCHOUTE in 1902 door het eerste deel „Die linearen Raüme" en in 1905 door het tweede „Die Polytope". Hoewel de wijze waarop SCHOUTE, bijna zonder inleiding, het elementaire gedeelte dier meetkunde als de eenvoudigste en gewoonste zaak ter wereld behandelt, ook van mathematische zijde verwondering, en zelfs afkeuring, heeft gewekt, zoo meenen wij toch dat naar mate het romantische waas dat aanvankelijk deze zaak omhulde, gaat optrekken, dit meer en meer de juiste weg zal blijken om aankomende mathematici in dit onderwerp in te leiden waarvan de kennis hen om vele redenen onmisbaar is. Ongetwijfeld zal daarbij SCHOUTE's handboek voortreffelijke diensten kunnen bewijzen.

Dat SCHOUTE, in 1886 tot lid onzer afdeeling gekozen, een

belangrijk aandeel nam in onze werkzaamheden en slechts zeer zelden op onze vergaderingen ontbrak, ligt ons nog versch in het gehengen. In dit verband verdient wellicht afzonderlijk vermelding zijn uitnemend in ons Jaarboek van 1897 verschenen levensbericht van VAN DEN BERG, een man wiens wiskundigen arbeid hij zeer hoog stelde.

Hebben wij hiermede getracht een vluchtig overzicht te geven van den aard van SCHOUTE's werk, zoo dient hieraan, om SCHOUTE te kenschetsen, nog een woord toegevoegd over den ontzag verwekkenden omvang er van. Alleen in onze „Verslagen en Mededeelingen", onze „Zittingsverslagen" en onze „Verhandelingen" vindt men ongeveer een zestigtal meer of minder uitgebreide bijdragen van zijne hand, en dit aantal wordt nog bijna verdrievoudigd door zijne geschriften in andere binnen- en buitenlandsche tijdschriften, waarvan wij noemen willen het „Nieuw Archief", de „Archives Teyler" de „Annales de l'école polytechnique de Delft", de „Wiener Berichte", de „Comptes rendus", „Darboux' Bulletin" en de verslagen der „Association française pour l'avancement des sciences", wier Jaarlijksche Congressen langen tijd getrouw door SCHOUTE werden bezocht.

En toch geeft dit alles nog slechts een beperkten indruk van wat SCHOUTE's werkkracht tot stand brengen kon. Immers ook aan datgene wat men het wiskundig „kleinwerk" zou kunnen noemen, waarin echter menigmaal de kiem van gewichtiger werk te zoeken is, nam SCHOUTE een levendig aandeel door veelvuldige medewerking aan de „Educational Times", den „Intermédiaire des mathématiciens" de „Wiskundige opgaven", en ook door zijne werkzaamheid als lid der commissie voor de prijsvragen van het wiskundig genootschap en als redakteur der „Revue semestrielle".

Over die laatste kwaliteit nog een enkel woord. Toen omstreeks 1892 de plannen om te gemoet te komen aan den wensch van eenige leden van het wiskundig genootschap tot opname in de werken van een overzicht van den inhoud van enkele voorname tijdschriften, bij onderlinge bespreking tusschen SCHOUTE en anderen, een steeds grootscher aanzien verkregen, en aangegroeid waren tot het voornemen om, door belange-

looze samenwerking der Hollandsche wiskundigen, een tijdschrift tot stand te brengen waarin de over de geheele wereld verschijnende wiskundige literatuur, stelselmatig ingedeeld, en door korte uittreksels toegelicht, binnen zeer korten termijn ter algemeene kennis zoude worden gebracht — toen zouden wij naauwelijks den moed gehad hebben dit voornemen ten uitvoer te brengen indien niet had mogen gerekend worden op SCHOUTE's werkkracht en bereidwilligheid.

Gedurende een twaalftal jaren, van 1893 tot 1905, als hoofdredacteur, en later als voornaamste medewerker aan de „Revue", heeft SCHOUTE met volle sympathie en ongeëvenaarde toewijding zijn taak als zoodanig vervuld. En dit is wel een der grootste wissels geweest van de vele die van verschillende zijden op zijn werkkracht getrokken werden, dewelke hij steeds zoo bereid was, op zijne eenvoudige wijze, en alsof het van zelf sprak, te honoreeren.

Mijne Heeren, de thans in Nederland levende wiskundigen, jongeren en ouderen, en ook vele buitenlanders, waren door hechte banden van vriendschap en vereering aan SCHOUTE verbonden. Zijn geheele persoonlijkheid, zijn nooit verflauwende belangstelling in hun streven en hun werk brachten dit mede. Zij zullen het steeds een groot voorrecht blijven achten hem te hebben gekend; maar ook bij het nageslacht zal zijn naam met eere genoemd worden wegens het vele wat door hem werd tot stand gebracht

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS doet eene mededeeling: *„Iets over het wetenschappelijk werk van* Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN".

Daar het leven van Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, geboren te Almelo 3 Nov. 1830, overleden te Leiden 13 Maart 1911, reeds vroeger door een ander [1]) beschreven is, zoo zal hier alleen een kort overzicht van zijn wetenschappelijk werk worden gegeven.

In de jaren 1856—1864 hield VAN BEMMELEN zich bezig met het onderzoek van onvruchtbare gronden, die uit de provincie Groningen aan Prof. VAN KERCKHOFF waren gezonden en met het onderzoek van vruchtbare Dollardgronden uit de achtereenvolgende inpolderingen van 1550—1860.

Deze onderzoekingen brachten, in verband met Prof. G. J. MULDER's groote werk „de scheikunde der bouwbare aarde", VAN BEMMELEN tot het vraagstuk over het zoogenaamde Absorptievermogen der bouwaarde.

Waardoor kan dit vermogen aan de aarde ontnomen en waardoor kan het haar weder teruggegeven worden? Behandeling der aarde met zoutzuur nam dit vermogen weg, eene behandeling met koolzure natron gaf het weer min of meer terug. De toen ter tijde gegeven verklaring, o.a. die van E. HEIDEN (in 1864), voldeed VAN BEMMELEN niet, zoodat hij naar eene andere zocht. Hij ontdekte daarbij, dat in de door zoutzuur ontlede aarde, ook na uitwassching, het kiezelzuur uit de verweringssilicaten terugbleef en wel des te meer, naar mate het zoutzuur sterker was genomen. Werd nu de aarde met koolzure natron behandeld, dan absorbeerde dit kiezelzuur de natronloog, terwijl zich in de oplossing natriumbicarbonaat vormde.

Ofschoon hij dit onderzoek reeds te Groningen was begonnen, kon hij het echter eerst na zijne benoeming tot Hoogleeraar te Leiden (1874) voortzetten en in 1877 en 1878 publiceeren [2]).

Uit deze onderzoekingen bleek dat het de absorptieverbinding van kiezelzuur en natron was, die tot het op nieuw optreden van het absorptievermogen der aarde aanleiding gaf. Behandelde men nl. de aarde met eene oplossing van KCl, dan werd hieruit een deel der

[1]) W. P. JORISSEN. Gedenkboek, aangeboden aan Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN op zijn 80sten verjaardag Men vindt daar ook, evenals in „Die Absorption; gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Absorption van J. M. VAN BEMMELEN" van Dr. WO. OSTWALD een overzicht van het grootste deel zijner uitgegeven stukken, zoodat die eveneens hier niet zijn opgenomen.

[2]) Landw. Versuchstationen. **21** 135—191 (1877); **23** 265—303 (1878).

kali geabsorbeerd en eene aequivalente hoeveelheid natron ging in oplossing.

Deze onderzoekingen brachten VAN BEMMELEN tot de studie van het colloïdale kiezelzuur en zijne colloïdale eigenschappen, de solen gelvorming, de ontwatering en herwatering der gels onder verschillende waterdampspanningen en bij verschillende temperaturen. Hierbij bepaalde hij zich niet alleen tot den hydrogel van het SiO_2, maar hij onderzoecht ook die van Al_2O_3, SnO_2, MnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3, BeO en MgO en hun absorptievermogen voor zuren, basen en zouten [1]).

Gedurende deze onderzoekingen werd het VAN BEMMELEN hoe langer hoe meer duidelijk, dat de hydrogels geen eigenlijke chemische hydraten waren, maar dat hunne samenstelling nl. hun watergehalte, grootendeels, zoo niet geheel en al, continu afhankelijk was van den waterdampdruk, waaronder zij verkeerden, en van de temperatuur.

In den hydrogel SiO_2 nH_2O verandert de n dus continu met de temperatuur en den druk, dus geheel anders als dat in hydraten het geval is.

Hij beschouwde de hydrogels dus niet meer als gewone, nl. als naar stoichiometrische verhoudingen opgebouwde, chemische verbindingen, maar als verbindingen door absorptie ontstaan.

In 1888 stelde hij daarom voor het eerst voor ze „*absorptieverbindingen*" te noemen; hij schrijft nl.: Ces combinaisons particulières, aux quelles je propose de donner le nom de combinaisons d'absorption" [2]). Op eene andere plaats [3]) zegt hij: „Ich werde solche Verbindungen in der folge stets Absorptionsverbindungen nennen".

Evenzoo beschouwde hij de verbindingen, welke de colloidale stoffen (gels) door absorptie van zuren, basen en zouten uit oplossingen vormen en die hij reeds in 1880 en 1881 had beschreven, als absorptieverbindingen, dus als verbindingen, niet in stoichiometrische, maar in allerlei verhoudingen, welke van de concentratie der oplossing, waarin zij zich vormen en van de temperatuur afhankelijk zijn.

Met een enkel voorbeeld wil ik het verschillend gedrag van eene chemische verbinding en eene absorptieverbinding toelichten; wij kiezen daartoe een hydraat $A.nH_2O$ en de gel $SiO_2 nH_2O$. Kiest men een bepaalde temperatuur T dan zal bij een bepaalden druk P het evenwicht:

$$A.nH_2O + A + \text{damp}$$

[1]) Arch. Néerland. I. **15** 321—345 (1880). Journ. pract. Chem. **23** 324—349, 379—395, **26** 245 (1880), 1881).

[2]) Rec. des Trav. Chim des Pays bas. **7** 49 (1888).

[3]) Landw. Versuchsstationen. **35** 74—85 (1888).

bestaan, als wij nl. aannemen dat er van de stof A geen lager hydraat dan $A.nH_2O$ bestaat. Het hydraat $A.nH_2O$ bestaat nu alleen bij drukkingen grooter, de anhydrische stof A bij drukkingen kleiner dan P. De samenstelling van het hydraat $A.nH_2O$ of die van het anhydrische zout A blijft in waterdamp dus onveranderd, als men maar zorgt dat in het eerste geval de waterdampspanning grooter, in het tweede kleiner dan P is.

Eene verandering der waterdampspanning heeft dus in het algemeen geen invloed, tenzij bij het passeeren van den druk P waarbij eene discontinue omzetting nl. de reactie:

$$A.nH_2O \rightleftarrows A + \text{damp}$$

optreedt.

Geheel anders is echter het gedrag van de gel $SiO_2.nH_2O$. Deze behoudt bij verandering der waterdampspanning niet zijn constante samenstelling om slechts bij het passeeren van een bepaalden druk zich discontinu in een ander hydraat of in anhydrisch SiO_2 om te zetten; hier blijkt nl. de n in het $SiO_2\,nH_2O$ of in woorden, het watergehalte van den gel, eene continue funktie van den druk te zijn en wel zoo, dat bij afnemenden druk het watergehalte kleiner wordt.

Zet men in fig. 1 op de verticale as de dampspanning P en op de horizontale het watergehalte n van den gel uit, dan zal, naarmate de dampspanning P verlaagd wordt, de gel de kurve ROO_1O_0 van R uit naar O_0 doorloopen. Het watergehalte n van den gel neemt dus op continue wijze bij verlaging van den dampdruk P af; in O_0 is de dampspanning, ofschoon de gel dan nog een weinig water bevat, gelijk nul, (binnen de experimenteele fouten).

Het verloop der ontwateringslijn ROO_1O_0 is voor iedere gel anders; vorm en ligging hangen nl. van de bereidingswijze en ouderdom van den gel, van de snelheid der ontwatering, enz. af; de ontwateringslijn is dan ook geene bepaalde evenwichtslijn, daar ze hare ligging met den tijd verandert.

In zijne verdere onderzoekingen vond van Bemmelen dat de sols en de gels allerlei modificaties ondergaan nl. door den tijd, door de wijze van afscheiding uit hunne oplossingen (b.v. uit meer of minder geconcentreerde oplossingen of uit verschillende verbindingen door verschillende agentien), door verwarming tot hoogere temperaturen, enz. en dat daarmede eene verandering van hun absorptievermogen voor waterdamp en voor zuren, basen en zouten gepaard ging.

Daarbij vond hij ook dat de snelheid, waarmede de absorptie door de gels plaats vindt, continu afhangt van de reeds geabsorbeerde

hoeveelheid en wel zoo, dat zij continu afneemt. Evenzoo neemt de snelheid van het verlies continu af, wanneer de hydrogel, die onder een zekeren waterdampdruk een maximum van water geabsorbeerd heeft, onder een lageren waterdampdruk wordt gebracht.

Deze snelheid is eene maat voor de verbindingskracht, die tusschen het colloïd en het water werkt en hieruit volgt dat de verbindingskracht *geene* konstante is, zooals bij chemische verbindingen, maar af- of toeneemt, naarmate reeds meer of minder door het colloïd geabsorbeerd is.

Hetzelfde geldt voor de absorptie door colloïden van zuren, basen, zouten, kleurstoffen, enz. uit oplossingen.

De hierboven medegedeelde uitkomsten zijner onderzoekingen brachten van Bemmelen tot de voorstelling, dat in de absorptieverbindingen de Komponenten niet atoom aan atoom of molecuul aan molecuul met constante verbindingskracht saamverbonden zijn, zooals dit bij chemische verbindingen het geval is,

Hij ontwierp daarom eene geheel andere voorstelling nl.: de absorptieverbindingen bestaan uit een komplex of weefsel van moleculen, welk weefsel op zijne oppervlakte of wanden de geabsorbeerde stof *laagsgewijze* verdicht heeft. De geabsorbeerde moleculen, die de eerste laag vormen, zijn dan sterker gebonden dan die, welke de tweede laag vormen; daarom is dan ook de snelheid van absorptie b.v. van waterdamp voor de ontwaterde gel grooter als voor een reeds waterhoudende.

De moleculen der derde laag zijn weder zwakker gebonden dan die der tweede, enz., daarom neemt de snelheid van absorptie dan ook gaandeweg af.

De uiterste laag, die evenwicht vormt met de dampspanning der omgeving, is het minst sterk gebonden en verdampt dus bij de ontwatering het snelst; bij verdere ontwatering moet de snelheid der verdamping dus continu afnemen, daar dan telkens sterker gebonden lagen aan de beurt komen.

Uit deze voorstelling volgt nu verder dadelijk, in overeenstemming met de waargenomen feiten, dat de bindingskracht, of het absorptievermogen, van den bouw der gelweefsels afhankelijk moet zijn en dat elke verandering van dien bouw eene verandering van het absorptievermogen tengevolge kan hebben. De invloed van den tijd (langzame verdichting en inkrimping) verhitting, enz. doet dan ook het absorptievermogen afnemen. Ook is het duidelijk dat de inwerking van verschillende agentiën invloed op het absorptievermogen der gels moet hebben.

Het absorptievermogen van een colloïd op zeker oogenblik hangt dus niet alleen af van de omstandigheden, waaronder de gel zich op dat bepaalde oogenblik bevindt, maar ook van zijn gansche voorgeschiedenis.

Uit de beschouwingen van VAN BEMMELEN volgt dus, dat men de absorptie moet beschouwen als het gevolg van het werk van moleculaire krachten, die tusschen de komponenten in een capillairen of weefselbouw werken.

In de colloïden, die als gel opzwellen, of na ontwatering weer kunnen opzwellen, zijn dus de komplexe het kleinst of wel het weefsel is met de meeste en fijnste tusschenruimten (poriën, capillaire kanalen) voorzien en het bewegelijkst.

De omkeerbaarheid of onomkeerbaarheid van het absorptievermogen van een kolloïd hangen van de wijzigingen af, die het kolloïd bij de ontwatering (in het algemeen bij het verlies van de geabsorbeerde stof) ondergaat.

Als de bouw zich blijvend wijzigt, dan is de gel onomkeerbaar. Als die bouw zich bij de her-absorptie weder herstelt, dan is zij omkeerbaar; ontstaan er, zooals beneden uiteengezet zal worden, omslagpunten, dan is zij gedeeltelijk omkeerbaar.

Alles wat hierboven voor de hydrogels uiteengezet is, geldt ook voor de gels van andere vloeistoffen, zooals van alkohol, zwavelzuur, azijnzuur, benzol, toluol, glycerine, enz.

Van bovenstaande beschouwingen vindt men de ontwikkeling en experimenteele bevestiging in de verhandelingen, welke van 1892 tot 1906 verschenen zijn [1]).

De absorptie door de colloïdale bestanddeelen van de bouwaarde en die, welke door de poreuse stoffen bewerkt wordt, de processen der ververij en looierij heeft hij voor het eerst tot de absorptieverschijnselen en tot de vorming van absorptieverbindingen gebracht.

Onder de verschijnselen, door VAN BEMMELEN bij de ontwatering, herwatering en herontwatering bij den kiezelzuurhydrogel, en in geringere mate ook in de hydrogels van CuO en Fe_2O_3 ontdekt, behooren in de eerste plaats de zoogenaamde *omslag* en de *hysteresis* genoemd.

Ontwatert men nl. den SiO_2—gel, b.v. door de waterdampspanning in de ruimte boven den gel langzaam aan te verkleinen, dan doorloopt de gel, zooals reeds vroeger vermeld, de kurve ROO_1O_0

[1]) Journ. f. pract. chemie **46**. 492 (1892); Z. f. Anorg. Chemie **5**. 466 (1893); **13**. 233 (1896); **18**. 14 en 98 (1898); **20**. 185 (1899); **23**. 111 en 321 (1900); **30**. 265 (1901); **36**. 380 (1903); **49**. 125 (1906).

der fig. 1. Hierbij doet zich nu het verschijnsel voor, dat de eerst als glas doorzichtige gel op een zeker punt der ontwateringslijn $ROO_1 O_0$ begint troebel te worden, daarna blauw opaliseert en

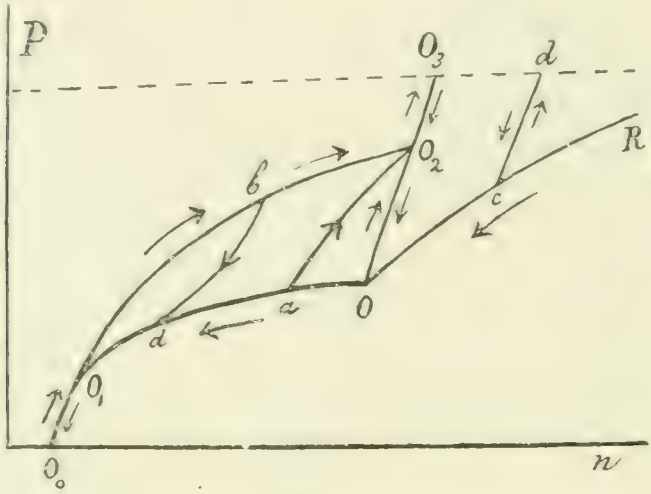


fig. 1.

fluoresceert, om verder een porceleinglans en ten slotte een krijtachtig voorkomen te krijgen. Dit verschijnsel, door Van Bemmelen met den naam van *omslag* bestempeld, treedt in het *omslagpunt O* op, waar tevens de ontwateringslijn $ROO_1 O_0$ eene richtingsverandering ondergaat. De ligging van dit omslagpunt *O* is, evenals die der geheele ontwateringslijn, van de bereidingswijze, den ouderdom, de snelheid van ontwatering, enz. van den gel afhankelijk. Onttrekt men, door dampspanningsverlaging, nu nog meer water aan den gel dan doorloopt deze de meer horizontale kurve OO_1; bij het doorloopen dezer kurve wordt de troebele gel weer langzamerhand doorschijnend tot in O_1 de troebeling geheel verdwenen is. Bij verdere wateronttrekking doorloopt de gel nu de meer schuine kurve $O_1 O_0$.

Om deze verschijnselen te verklaren gaat Van Bemmelen uit van den door hem aangenomen bouw der gels, nl. den kapillairen of weefselbouw. Bij de ontwatering van den gel trekt deze zich voortdurend samen tot in een zeker stadium het volume ongeveer konstant blijft en er zich in het gelweefsel poriën en kanalen vormen. Deze microporiën en microkanalen ontstaan in zoo grooten getale, dat zij soms meer dan de helft van het gelvolume vormen.

Deze vorming van microporiën en -kanalen hangt echter niet samen met het hierboven beschreven omslagverschijnsel, ofschoon het er wel mede kan samengaan. Van Bemmelen beschouwt nl. den omslag

en de poriënvorming als twee van elkaar onafhankelijke verschijnselen [1]), daar de omslag in sommige gels reeds optreedt alvorens poriënvorming te merken is. Hij beschouwt den omslag als eene nieuwe coäguleering of gelatineering binnen den gel. Er vormt zich dus een nieuw gelweefsel, dat grover is als het eerste en meer tot den vasten toestand nadert. Dit weefsel sluit dan een sol in, die waarschijnlijk in den beginne armer aan kolloidaal opgelost kiezelzuur is als de vroegere.

Wij zullen thans een ander door VAN BEMMELEN ontdekt en door hem *hysteresis* genoemd verschijnsel in algemeene trekken beschrijven.

Wij hebben boven reeds gezien dat een SiO_2—gel bij ontwatering de kurve ROO_1O_0 doorloopt; de vraag is nu: wat zal er gebeuren als men den gel thans weer onder hoogere waterdampdrukken brengt, zoodat hij weder water kan opnemen.

Ware het geheele ontwateringsproces reversibel, dan zou de gel weer de kurve O_0O_1OR doorloopen, nu echter in de richting van O_0 naar R. De experimenten leeren echter, dat dit niet het geval is en dat de gel bij zijne herwatering de kurve $O_0O_1O_2O_3$ doorloopt. De toestanden op den tak O_0O_1 zijn dus (in niet te groot tijdsverloop en binnen de waarnemingsfouten) reversibel; die op de takken O_1O en OR echter niet.

Uit de ligging der takken $O_1O_2O_3$ en O_1OR ten opzichte van elkaar blijkt nu, dat bij de herwatering ($O_1O_2O_3$) de gel onder denzelfden waterdampdruk minder water opneemt dan hij oorspronkelijk (op tak O_1OR) had. Men kan dit ook zóó uitdrukken: het absorptievermogen van den gel blijft bij de herwatering ten achter bij het absorptievermogen, dat deze gedurende de ontwatering bezat; er is dus een *Hysteresis* van het absorptievermogen.

Om het verschillend gedrag bij de ontwatering en de herwatering van een gel in de figuur duidelijk te doen uitkomen, zijn de richtingen, waarin men den gel de kurven moet doen doorloopen, door pijltjes aangegeven.

Als men nu den herwaterden gel wederom ontwatert, (wat wij herontwatering zullen noemen, dan doorloopt hij de herontwateringskurve $O_3O_2OO_1O_0$ in de richting der pijlen der figuur. De doorschijnende gel vertoont weer bij O zijn omslag en op de kurve OO_1 treden weer de hierboven beschreven verschijnselen op.

Uit het voorgaande blijkt dat men den gel den kringloop OO_1O_2O in de richting der pijltjes, maar niet in omgekeerde richting kan doen doorloopen; men kan hierbij van elk willekeurig punt dezer kurven uitgaan.

[1]) Zeitschr. f. Anorg. Chem. **62** 22 (1909).

Daar de kurven ROO_1 en O_1O_2 slechts in bepaalde, door de pijlen aangegeven richting kunnen doorloopen worden, zoo doen zich dadelijk eenige vragen voor, die VAN BEMMELEN proefondervindelijk heeft beantwoord.

Wij denken ons nl. dat een gel door ontwatering in het punt *c* van kurve RO is gekomen; wat zal er nu gebeuren als men de waterdampspanning weer vergroot? Terugloopen op den tak *cR* is onmogelijk, daar wij reeds hebben gezien, dat *cR* niet in de richting van *O* naar *R* doorloopen kan worden. De proef leert nu, dat de gel slechts zeer weinig water opneemt en daarbij eene snel naar boven loopende lijn *cd* doorloopt. Op deze lijn *cd* is de gel reversibel, want bij ontwatering doorloopt hij weder dezelfde kurve *cd* in de richting van *d* naar *c* en komt dus weder in het zelfde punt *c* terug. Om deze omkeerbaarheid op *cd* aan te geven zijn er bij kurve *cd* twee in tegenovergestelde richting wijzende pijlen geteekend.

Men kan zich nu in elk willekeurig punt *c* van de kurve OR eene dergelijke omkeerbare kurve *cd* denken: de van het punt *O* uitgaande is de reeds vroeger besprokene kurve OO_2O_3.

Bij het herwateren van een gel, wiens toestand door een punt der lijn O_1O wordt voorgesteld, zijn de verschijnselen iets anders; de van een willekeurig punt *a* uitgaande herwateringskromme gaat naar O_2 en daarna natuurlijk naar O_3. In O_2 komen dus alle herwateringskurven, die van punten van O_1O uitgaan, te zamen. Deze kurven zijn echter niet, zooals die, welke van punten van OR uitgaan, reversibel. Als nl. de gel de herwateringskurve aO_2 doorloopen heeft, dan keert hij bij de ontwatering niet over dezen tak, maar over O_2O en verder over OO_1 terug.

Wij hebben vroeger reeds gezien dat een ontwaterde gel bij herwatering de kurve $O_0O_1O_2O_3$ doorloopt en dat het stuk O_1O_2 niet reversibel is.

Heeft men een gel in den toestand *b* gebracht, dan zal hij dus bij ontwatering niet den tak bO_1 terug doorloopen. De proef leert dat zij de kurve bdO_1 doorloopt, die van een zeker punt d uit geheel of bijna geheel met tak OO_1 der fig. 1 samenvalt. Van elk willekeurig punt b van kurve O_1O_2 gaat eene dergelijke herontwateringslijn uit; de van O_2 uitgaande is de vroeger besproken lijn O_2O.

Uit de figuur blijkt nu dadelijk dat men een gel, behalve den reeds vroeger besproken kringloop OO_1O_2O, nog vele andere kan doen ondergaan, b.v. den kringloop O_1bdO_1 of OaO_2O en tallooze andere. Deze kringloopen kunnen echter slechts alle in eene bepaalde rich-

ting doorloopen worden; zij zijn n.l. niet reversibel. In de figuur zijn deze richtingen door pijltjes aangegeven.

Uit den loop der ontwaterings-, herwaterings- en herontwateringskurven van de kiezelzuurgels leidde VAN BEMMELEN nog een eigenaardig verschijnsel af, dat hij ook experimenteel bevestigde.

Wij deelen daartoe een gel in twee stukken; het eene stuk brengen wij door gedeeltelijke ontwatering in een toestand, door het punt R van fig. 2 voorgesteld. Het tweede stuk brengen wij door eene bijna totale ontwatering en daarop volgende herwatering in het punt A der fig. 2. Vergelijkt men de door A en R voorgestelde gels ten opzichte van hun watergehalte, dan kan men A de waterarme en R de waterrijke gel noemen.

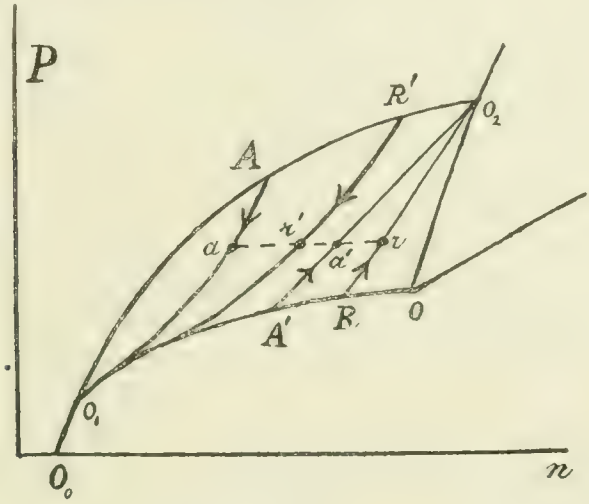


fig. 2

Wat zal er nu gebeuren als men deze beide gels A en R in eene zelfde ruimte samenbrengt? Daar beide gels eene verschillende dampspanning hebben zoo zal de gel met de hoogste dampspanning water afgeven aan den gel met de kleinste dampspanning en dit zal doorgaan tot beide dezelfde dampspanning hebben verkregen.

De gel A zal zich in fig. 2 dus over de kurve AaO_1 van A uit in de richting naar O_1 bewegen; de gel R beweegt zich langs de lijn R_1O_2 van R uit in de richting naar O_2. De dampspanning van beide gels zal gelijk zijn geworden, als de gel A zich b.v. in het punt a en de gel R zich in het punt r bevindt. De waterrijke gel R is dus nog rijker, de waterarme gel A dus nog armer geworden, of, zooals VAN BEMMELEN het uitdrukt: de rijke gel heeft den armeren gel nog beroofd.

Het kan echter ook geheel anders verloopen; nemen wij, om dit in te zien, de gels A′ en R′, waarvan A′ weer de waterarme en R′ de waterrijke gel voorstelt. Brengt men deze in eene zelfde ruimte, zoodat zij hun waterdamp kunnen uitwisselen, dan zal A′ zich langs de kurve $A'a'O_2$ van A′ uit in de richting naar O_2 en R′ zich langs de kurve $R'r'O_1$ van R′ uit in de richting naar O_1 bewegen. Er zal evenwicht zijn als A′ b.v. in a′ en R′ in r′ is gekomen. Het gevolg is nu dat beide gels hun rol hebben verwisseld; de oorspronkelijke rijkere gel R′ is nu de armere, de oorspronkelijk armere gel A′ is nu de rijkere geworden, of met andere woorden: de armere gel heeft den rijkeren beroofd, om zelf de rijkere te worden.

De hierboven beschreven verschijnselen, zooals b.v. de omkeerbaarheid op verschillende lijnen, de kringloopen, enz. zijn niet volkomen juist, maar slechts met min of meer groote benadering. Wij hebben nl. reeds boven gezegd dat alle lijnen der figuur slechts bij benadering evenwichtslijnen zijn en dat zij, ook onder invloed van den tijd, langzaam verschuiven. Dat dit ook wel het geval moet zijn ligt voor de hand, als men bedenkt dat de gel eene voortdurende, hoewel langzame, transformatie ondergaat. Elk punt is dus slechts bij benadering bepaald kunnen worden; een evenwicht is daarbij niet bereikt en kan ook niet bereikt worden. De gel is nl. voortdurend in transformatie, dus ook in den tijd dat zijn dampspanning wordt bepaald of dat hem water wordt onttrokken of toegevoegd; zelfs de snelheid, waarmede deze wateronttrekking of -toevoer plaats vindt, heeft invloed op zijne transformatie, dus ook op het verloop zijner eigenschappen.

Al mag men dan ook aan iedere bepaling op zich zelf geene al te groote waarde hechten, over het algemeen heeft Van Bemmelen deze bepalingen toch zoo verricht, dat zij met elkaar vergelijkbaar zijn en onderling vergelijkbare benaderde evenwichtstoestanden aangeven. Dit was dan ook ter oplossing van dit moeielijke en ingewikkelde vraagstuk de eenige weg; het heeft tot schitterende uitkomsten gevoerd en, voor wat de kiezelzuurgel betreft, den weg leeren vinden in een doolhof van verschijnselen, geheel afwijkend van die, welke in de andere chemische wereld optreden.

De hierboven beschrevene en vele andere eigenschappen van de kiezelzuurgels brachten Van Bemmelen er toe deze te beschouwen als heterogeen en uit twee vloeibare phasen samengesteld. Zijne meening hierover, in verschillende verhandelingen uitgesproken, heeft zich, naarmate zijn onderzoekingen vorderden en nieuwe eigen-

schappen te voorschijn traden, langzaam ontwikkeld en gewijzigd. In het Zeitschrift für Anorg. Chemie 1909 vat hij zijne meening daarover samen; ik geef deze hier in het kort terug.

1°. Een ware oplossing is homogeen; zij bestaat uit slechs ééne vloeibare phase.

2°. Een sol is heterogeen; zij bestaat uit twee vloeibare phasen. Zij is een tamelijk doorschijnend mengsel van beide phasen, die gewoonlijk in vloeibaarheid verschillen en een verschillend lichtbrekend vermogen hebben. Een sol opaliseert en geeft het bekende verschijnsel van Tyndall. De tweede vloeibare phase kan grootere deeltjes vormen, die meer den vasten toestand naderen en dus meer opaliseeren.

3°. Een gel is sterker heterogeen dan een sol. Zij ontstaat door de vorming van een miscellair weefsel in den sol. De twee phasen zijn nog meer van elkaar gescheiden als in een sol. De opalescentie is sterker, ofschoon het geheel nog bij doorvallend licht doorschijnend is. De grootere afscheiding der beide phasen vormt de coagulatie van een sol tot een gel. Tusschen het weefsel is sol besloten, die waarschijnlijk minder van de kolloïdale stof kolloïdaal opgelost houdt als de eerste sol.

Naar gelang de ware oplossing, waaruit zich de sol en later de gel gevormd heeft, geconcentreerder was, zijn de miscellen van het weefsel grooter en minder vloeibaar, en is het geheel minder doorzichtig en sterker opaliseerend.

Bij de beoordeeling van verschillende meeningen en uitspraken van Van Bemmelen bedenke men dat hij daarbij hoofdzakelijk het oog had op den gel van het kiezelzuur; men hoede zich dus om zonder meer uit de eigenschappen en beschouwingen over de kiezelzuurgels tot die van andere gels te besluiten. Van Bemmelen was er van overtuigd dat het stelselmatige onderzoek van andere gels ook tot de ontdekking van andere onverwachte eigenschappen zou kunnen voeren.

Ofschoon in het voorgaande slechts een gedeelte van Van Bemmelen's werk is geschetst en zijne onderzoekingen over de absorptie door colloïden van stoffen in waterige oplossing en de daarbij soms optredende hydrolyse van zouten slechts even vermeld is, zoo is dit toch zeker voldoende om de hooge wetenschappelijke beteekenis van Van Bemmelen's werk en zijn waarde voor techniek en industrie te begrijpen en te waardeeren. Bedenkt men daarbij dat in het begin dezer onderzoekingen de chemie zich nog in haar oude banen bewoog,

dat veel, dat thans voor ons als het ware van zelf spreekt, toen nog duister was en ontdekt moest worden, dan is hier zeker een woord van hulde op zijn plaats aan den onvermoeiden werker, den baanbreker op het gebied der colloïdchemie.

Maar niet alleen op het gebied der colloïdchemie zijn VAN BEMMELEN's denkbeelden vruchtbaar geweest en ik mag hier zeker niet eindigen, zonder nog even aan te stippen wat VAN BEMMELEN tot de ontwikkeling der phasenleer heeft bijgedragen. Kritisch ten opzichte van gewaagde beschouwingen, maar vol enthousiasme voor het vele goede, dat door samenwerking van physica en chemie reeds was tot stand gebracht, voelde hij dadelijk dat het werk van zijn toenmaligen assistent Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, later Lector te Leiden en daarna Hoogleeraar te Amsterdam, een groote toekomst in zich sloot. Onwankelbaar in zijne overtuiging dat dit werk den grondslag zou leggen voor een nieuw grootsch gebouw, steunde hij deze onderzoekingen met alle kracht, die in hem was en met alle hulpmiddelen, waarover hij kon beschikken. En dat ten slotte de phasenleer in ons vaderland het standpunt bereikt heeft, waarop zij thans staat, is voor een groot deel te danken aan het helder inzicht, de breede opvatting en de onvermoeide hulp van VAN BEMMELEN.

Wiskunde. — De Heer L. E. J. BROUWER biedt eene mededeeling aan: „*Eenige opmerkingen over het samenhangstype* η."

Ter invoering van het begrip van „samenhangstype" noemen we een verzameling M *normaal inengevlochten*, indien aan sommige fundamentaalreeksen f van tot M behoorende elementen zekere tot M behoorende elementen m_f als hun „grenselementen" zijn toegevoegd, en hierbij aan de volgende voorwaarden voldaan is:

1°. elk grenselement van f is tevens grenselement van een willekeurig eindsegment van f;

2°. bij elk element m_f is een deelreeks van f aan te wijzen, die het bedoelde element als haar *eenige* grenselement bezit;

3°. elk grenselement van een deelreeks van f is tevens grenselement van f;

4°. zoo m het eenige grenselement der fundamentaalreeks $\{m_f\}$ en m_μ voor constante μ het eenige grenselement der fundamentaalreeks $\{m_{\mu\nu}\}$ is, bevat elk dezer laatste fundamentaalreeksen een zoodanig eindsegment $\{m_{\mu\nu}\}$, dat een willekeurige fundamentaalreeks van elementen $m_{\mu\nu}$, waarin μ voortdurend toeneemt, m als haar *eenige* grenselement bezit.

Van de normaal ineengevlochten verzamelingen vormen de puntverzamelingen eener n-dimensionale ruimte natuurlijk een bijzonder geval.

Een ander bijzonder geval krijgen we door in een *n-voudig geordende* verzameling[1]) onder een *interval* te verstaan de deelverzameling gevormd door die elementen u, die voor $\varrho \leq n$ verschillende waarden van i aan een relatie

$$b_i^{i} < u^{i} < c_i \quad \text{of} \quad b_i^{i} < u \quad \text{of} \quad u^{i} < c_i$$

voldoen, een element m een *grenselement* van een fundamentaalreeks f te noemen, indien elk interval, dat m bevat, ook van m verschillende elementen van f bevat, en de verzameling *overal dicht* te noemen, zoo geen enkel harer intervallen zich tot nul reduceert. De *overal dichte, aftelbare, n-voudig geordende* verzamelingen, die we straks nader zullen bespreken, behooren dan eveneens tot de normaal ineengevlochten verzamelingen.

Een afbeelding eener normaal ineengevlochten verzameling, waarbij de grenspuntrelaties behouden blijven, noemen we een *continue afbeelding*.

Twee normaal ineengevlochten verzamelingen, die zich eeneenduidig en continu op elkaar laten afbeelden, zeggen we dat *hetzelfde samenhangstype* bezitten.

Een der eenvoudigste samenhangstypen is het reeds door Cantor ingevoerde type η.[2]) Uit een bewijs van Cantor volgt n.l.:

Stelling 1. *Alle aftelbare puntverzamelingen, die op de open rechte lijn overal dicht liggen, bezitten hetzelfde samenhangstype* η.

Het bewijs wordt geleverd, door tusschen twee zulke puntverzamelingen $M = \{m_1, m_2, \ldots\}$ en $R = \{r_1, r_2, \ldots\}$ als volgt een eeneenduidige correspondentie *met behoud der orderelaties* tot stand te brengen: Aan r_1 laat Cantor beantwoorden het punt m_1; aan r_2 het punt m_{i_2} met den kleinsten index, dat ten opzichte van m_1 dezelfde (door een orderelatie bepaalde) ligging heeft, als r_2 ten opzichte van r_1; aan r_3 het punt m_{i_3} met den kleinsten index, dat ten opzichte van m_1 en m_{i_2} dezelfde (door twee orderelaties bepaalde) ligging heeft, als r_3 ten opzichte van r_1 en r_2; enzoovoort. Dat hierbij niet alleen alle punten van R, doch ook alle punten van M een beurt krijgen, m.a.w. dat als onder $m_1, m_{i_2}, \ldots m_{i_\nu}$ alle punten $m_1, m_2, \ldots m_\nu$ voorkomen, doch *niet* $m_{\nu+1}$, er een getal σ is aan te wijzen zoodanig, dat $m_{\nu+1} = m_{i_{\nu+\sigma}}$, blijkt, door voor $r_{\nu+\sigma}$ te kiezen het punt van R met den kleinsten index, dat ten opzichte van $r_1, r_2, \ldots r_\nu$ dezelfde

[1]) Vgl. F. Riesz, Mathem. Annalen 61, p. 406.

[2]) Mathem. Annalen 46, p. 504.

ligging heeft, als $m_{\nu+1}$ ten opzichte van $m_{i_1}, m_{i_2}, \ldots m_{i_\nu}$. De zoo geconstrueerde correspondentie is tevens *continu*; immers de grenspuntrelaties hangen uitsluitend af van de orderelaties, daar een punt m dán en slechts dán grenspunt van een fundamentaalreeks f is, zoo elk m bevattend interval oneindig veel punten van f bevat.

Het bovenstaande bewijs toont tegelijkertijd de onafhankelijkheid van het samenhangstype η van het lineaire continuum. Immers het voert naar CANTOR ook tot het volgende algemeenere resultaat:

STELLING 2. *Alle overal dichte, aftelbare, enkelvoudig geordende verzamelingen bezitten het samenhangstype* η.[1])

Stelling 1 laat zich nu als volgt verscherpen:

STELLING 3. *Zijn op de open rechte lijn gegeven twee aftelbare, overal dichte puntverzamelingen M en R, dan kan men een eeneenduidige, continue transformatie van de open rechte lijn in zichzelf construeeren, waarbij M in R overgaat.*

Om deze transformatie tot stand te brengen, construeeren we eerst volgens het procédé van CANTOR een eeneenduidige, continue afbeelding van M op R. De volgorde der punten van M is daarbij dezelfde, als de volgorde der correspondeerende punten van R. Verder laten we met elk *niet* tot M behoorend punt gm der rechte lijn correspondeeren het punt gr, dat ten opzichte van de punten van R dezelfde orderelaties heeft, als gm ten opzichte van de correspondeerende punten van M. Zoo krijgen we een eeneenduidige transformatie van de lijn in zichzelf met behoud der orderelaties. En deze transformatie is, op dezelfde gronden als in het bewijs van stelling 1 zijn aangegeven, tevens *continu*.

Op analoge wijze als stelling 3 wordt bewezen:

STELLING 4. *Zijn binnen een eindig lijnsegment gegeven twee aftelbare, op het lijnsegment overal dichte puntverzamelingen M en R, dan kan men een eeneenduidige, continue transformatie van het lijnsegment met zijn eindpunten in zichzelf construeeren, waarbij M in R overgaat.*

We behandelen nu de vraag, in hoeverre de stellingen 1, 2, 3 en 4 zich tot meerdimensionale puntverzamelingen en tot meervoudig

[1]) De mogelijkheid eener definitie uitsluitend op grond van orderelaties, die CANTOR niet alleen voor het samenhangstype ν, doch eveneens voor het samenhangstype ϑ van het volledige lineaire continuum heeft aangetoond, bestaat ook voor het samenhangstype ζ der punctueele, perfecte puntverzamelingen in R_n (vgl. deze Verslagen XVIII, p. 838). Zooals zich gemakkelijk laat bewijzen, treedt dit samenhangstype n.l. op voor *alle perfekte, nergens dichte, enkelvoudig geordende verzamelingen, wier intervalverzameling aftelbaar is* (een „interval" wordt hier gevormd door elke twee elementen, waartusschen geen verdere elementen liggen).

geordende verzamelingen laten uitbreiden. Hier geldt in de eerste plaats:

STELLING 5. *Alle aftelbare puntverzamelingen, die in de Cartesische R_n overal dicht liggen, bezitten hetzelfde samenhangstype η^n.* [1]

Immers bij een willekeurige aftelbare, in R_n overal dichte puntverzameling M kan men een Cartesisch coördinatenstelsel C_m construeeren zoodanig, dat een willekeurige aan een coördinaatruimte evenwijdige R_{n-1} hoogstens één punt der puntverzameling bevat. Zijn nu twee zulke puntverzamelingen M en R gegeven, dan kunnen we ze in het bijzondere geval, dat C_m en C_r identiek zijn, eeneenduidig *met behoud der door $C_m = C_r$ bepaalde orderelaties* op elkaar afbeelden volgens het boven geciteerde procédé van CANTOR, waarbij alleen de „ligging" der punten ten opzichte van elkander nu niet door enkelvoudige, doch door n-voudige orderelaties wordt bepaald. Deze afbeelding is op de in het bewijs van stelling 1 aangegeven gronden tevens *continu*, zoodat stelling 5 voor het bijzondere geval, dat C_m en C_r identiek zijn, bewezen is. De stelling voor het algemeene geval is hiervan een onmiddellijk gevolg.

Hebben we nu echter een willekeurige *overal dichte, aftelbare, n-voudig geordende* verzameling Z, dan laten haar n enkelvoudige *projecties* [2], die overal dicht, aftelbaar en enkelvoudig geordend zijn, zich eeneenduidig met behoud der orderelaties afbeelden op n aftelbare puntverzamelingen, die achtereenvolgens op de n assen van een Cartesisch coördinatenstelsel in R_n overal dicht liggen, en deze n afbeeldingen bepalen tezamen een eeneenduidige afbeelding met behoud der orderelaties, dus een eeneenduidige, continue afbeelding van Z op een aftelbare, in R_n overal dichte puntverzameling. Hieruit volgt op grond van stelling 5 onmiddellijk:

STELLING 6. *Alle overal dichte, aftelbare, n-voudig geordende verzamelingen bezitten het samenhangstype η^n.*

Als n-dimensionaal analogon van stelling 3 bestaat verder de volgende verscherping van stelling 5:

STELLING 7. *Zijn in de Cartesische R_n gegeven twee aftelbare, overal dichte puntverzamelingen M en R, dan kan men een eeneenduidige, continue transformatie der R_n in zichzelf construeeren, waarbij M in R overgaat.*

In het bijzondere geval, dat C_m en C_r identiek zijn, kunnen we n.l., na tusschen M en R volgens het bewijs van stelling 5 een eeneenduidige, continue betrekking tot stand te hebben gebracht, met elk *niet* tot M behoorend punt gm laten correspondeeren het

---

[1]) Deze stelling en haar bewijs zijn mij door den Heer BOREL medegedeeld.

[2]) Vgl. F. RIESZ, l. c. p. 409.

punt gr, dat ten opzichte van de punten van R dezelfde orderelaties bezit, als gm ten opzichte van de correspondeerende punten van M. Zoo krijgen we een eeneenduidige transformatie van R_n in zichzelf *met behoud der door* $C_m = C_r$ *bepaalde orderelaties*, welke transformatie op de in het bewijs van stelling 1 aangegeven gronden tevens continu is, waarmee stelling 7 voor het bijzonder geval, dat C_m en C_r identiek zijn, bewezen is. De stelling voor het algemeene geval is hiervan een onmiddellijk gevolg.

De n-dimensionale uitbreiding van stelling 4 luidt als volgt:

STELLING 8. *Zijn binnen een n-dimensionalen kubus gegeven twee aftelbare, in den kubus overal dichte puntverzamelingen M en R, dan kan men een eeneenduidige, continue transformatie van den kubus met zijn grens in zichzelf construeeren, waarbij M in R overgaat.*

Het bewijs van deze stelling is iets minder eenvoudig, dan die van de vorige. We kiezen in R_n een zoodanig rechthoekig coördinatenstelsel, dat de coördinaten $x_1, x_2, \ldots x_n$ der kubushoekpunten alle òf $+1$ òf -1 worden en trachten vervolgens voor $p = 1, 2, \ldots n$ telkens tusschen de $(n-1)$-dimensionale ruimten $x_p = -1$ en $x_p = +1$ een continuen overgang tot stand te brengen door middel van een eendimensionaal continuum s_{mp} van vlakke $(n-1)$-dimensionale ruimten, die elkaar nòch in het binnenste nòch op de grens van den kubus snijden, en elk hoogstens één punt van M bevatten. De constructie van zulk een reeks s_{mp} gelukt als volgt: Zij $S \equiv \sum_{p=1}^{n} a_p x_p = c$ een vlakke $(n-1)$-dimensionale ruimte, die *geen* lijn bevat, die aan een verbindingslijn r_m van twee punten van M evenwijdig is, en brengen we door elk punt $(x_1 = x_2 = \ldots = x_{p-1} = 0, x_p = a, x_{p+1} = x_{p+2} = \ldots = x_n = 0)$ een $(n-1)$-dimensionale ruimte: $x_p + e(1-a^2) S = a + e a_p a (1-a^2)$; we construeeren zoo een continue reeks σ_e van vlakke $(n-1)$-dimensionale ruimten, en kunnen een zoodanige grootheid e_1 aanwijzen, dat voor $e < e_1$ twee willekeurige ruimten van σ_e elkaar nòch in het binnenste nòch op de grens van den kubus snijden kunnen. Daar verder een $(n-1)$-dimensionale ruimte tot *hoogstens één* σ_e behooren kan, een lijn r_m dus voor *hoogstens één* waarde van e in een tot σ_e behoorende $(n-1)$-dimensionale ruimte bevat kan zijn, en de lijnen r_m slechts in aftelbaren getale voorhanden zijn, is het mogelijk een zoodanige waarde voor $e < e_1$ te kiezen, dat geen enkele $(n-1)$-dimensionale ruimte van σ_e een lijn r_m bevat, dus σ_e aan de voor s_{mp} gestelde voorwaarden voldoet.

Kiezen we voor elke waarde van p uit s_{mp} een willekeurige ruimte uit, dan bezitten deze n ruimten één enkel, *binnen* den kubus

gelegen snijpunt. Door n.l. een willekeurige ruimte van s_{m1} met de daarin door $s_{m2}, s_{m3}, \ldots s_{mn}$ bepaalde doorsneden op de ruimte $x_1 = 0$ te projecteeren, voeren we deze eigenschap voor den n-dimensionalen kubus terug op de analoge eigenschap voor den $(n-1)$-dimensionalen kubus. Voeren we dus in als coördinaat x_{np} van een willekeurig in het binnenste of op de grens van den kubus gelegen punt H, de waarde van x_p voor het met H in dezelfde ruimte van s_{mp} gelegen punt der X_p-as, dan behoort bij elk systeem van waarden voor de x_{mp}'s, die ≥ -1 en ≤ 1 zijn, één en slechts één punt van het binnenste of de grens van den kubus, en dit punt is een eeneenduidige, continue functie der x_{mp}'s. De transformatie $\{x'_p = x_{mp}\}$, die we door T_m zullen voorstellen, is dus een eeneenduidige, continue transformatie van den kubus met zijn grens in zichzelf, die M overvoert in een aftelbare, overal dichte puntverzameling M_1, *waarvan een willekeurige aan een coördinaatruimte evenwijdige* $(n-1)$*-dimensionale ruimte hoogstens één punt bevat.*

Op dezelfde wijze laat zich bij de puntverzameling R een eeneenduidige, continue transformatie T_r van den kubus met zijn grens in zichzelf construeeren, die R overvoert in een aftelbare, overal dichte puntverzameling R_1, *waarvan een willekeurige aan een coördinaatruimte evenwijdige* $(n-1)$*-dimensionale ruimte hoogstens één punt bevat.*

Volgens het bewijs van stelling 7 bestaat verder een eeneenduidige continue transformatie T van den kubus met zijn grens in zichzelf, waarbij M_1 in R_1 overgaat, zoodat de transformatie

$$T_r^{-1} \,.\, T \,.\, T_m$$

de door stelling 8 geëischte eigenschappen bezit.

De volgende eigenschap schijnt nu op het eerste gezicht in strijd te zijn met het dimensiebegrip:

Stelling 9. *De samenhangstypen η^n en η zijn identiek.*

Om deze stelling te bewijzen beschouwen we in een n-dimensionalen kubus, wiens rechthoekige hoekpuntscoördinaten alle òf 0 òf 1 zijn, de puntverzameling M_n van het samenhangstype η^n, van wier punten de coördinaten bij ontwikkeling naar de opvolgende negatieve machten van 3 van een zeker oogenblik af uitsluitend het getal 1 leveren, en daarnaast de verzameling M van het samenhangstype η van die getallen tusschen 0 en 1, die bij ontwikkeling naar de opvolgende negatieve machten van 3^n van een zeker oogenblik af uitsluitend het getal $\frac{3^n-1}{2}$ leveren. De eenduidige continue afbeelding van Peano[1]) van de reële getallen tusschen 0 en 1 op

[1]) Vgl. Math. Annalen 36, p. 59 en Schoenflies, Bericht über die Mengenlehre I, p. 125.

den n-dimensionalen eenheidskubus levert dan een *eeneenduidige continue afbeelding van M op M_n*, waarmee stelling 9 bewezen is.

Dat stelling 9 in werkelijkheid *niet* in strijd is met het dimensiebegrip, wordt opgehelderd door de opmerking, dat stelling 7 zich *niet* in dezen zin laat verscherpen, dat *elke eeneenduidige continue correspondentie tusschen twee aftelbare, in R_n overal dichte puntverzamelingen M en R zich zou laten uitbreiden tot een eeneenduidige continue transformatie van R_n in zichzelf.* Passen we b.v. op het systeem der rationale punten van de open rechte lijn toe de eeneenduidige continue transformatie $x' = \frac{1}{\pi - x}$, dan laat deze transformatie zich *niet* uitbreiden tot een eeneenduidige continue transformatie van de open rechte lijn in zichzelf.

Een sprekender voorbeeld, dat bovendien de eigenschap bezit, dat de uitbreiding in geen enkel deelgebied mogelijk is, krijgen we op de volgende wijze: Zij t_1 het systeem van de getallen tusschen 0 en 1, die bij hun ontwikkeling in het negentallig stelsel van een zeker oogenblik af uitsluitend het cijfer 4 leveren, t_2 het systeem der eindige ternaalbreuken tusschen 0 en 1. Zij T een eeneenduidige continue transformatie van het eenheidssegment in zichzelf, waarbij t_1 in $t_1 + t_2$, dus een gedeelte t_3 van t_1 in t_1 en een gedeelte t_4 van t_1 in t_2 overgaat. Door een afbeelding T_1 van Peano gaan t_1, t_2, t_3, t_4 achtereenvolgens over in aftelbare puntverzamelingen s_1, s_2, s_3, s_4, die binnen het eenheidskwadraat overal dicht liggen, en, voorzoover s_1, s_3 en s_4 betreft, geen punten op de kwadraatgrens bezitten. Uit de eeneenduidige continue afbeelding T van t_3 op t_1 volgt nu een *eeneenduidige continue afbeelding $T_2 = T_1 T T_1^{-1}$ van s_3 op s_1, die zich niet laat uitbreiden tot een eeneenduidige continue transformatie van het binnengebied van het eenheidskwadraat in zichzelf.* Immers indien zulk een uitbreiding bestond, zou zij voor elke puntverzameling in het binnengebied, de eenig mogelijke continue uitbreiding van T_2 zijn. Voor s_1 levert echter $T_1 T T_1^{-1}$ zelf zulk een continue uitbreiding, en van deze weten we reeds, dat ze niet eeneenduidig is.

Het dimensiebegrip laat zich nu, althans voor de overal dichte, aftelbare *puntverzamelingen* herstellen, als we het begrip van *samenhangstype* vervangen door het begrip van *geometrisch type*[1]). Twee puntverzamelingen zullen n.l. worden gezegd *hetzelfde geometrische type* te bezitten, zoo ze zich eeneenduidig en *gelijkmatig continu* op

[1]) Voor afgesloten verzamelingen zijn beide begrippen aequivalent. Daarvoor werden ze onder den naam van *geometrisch ordetype* reeds ingevoerd; zie deze Verslagen XVIII, p 834.

elkaar laten afbeelden. En voor gelijkmatig continue afbeeldingen bestaat wel degelijk de volgende eigenschap:

STELLING 10. *Elke eeneenduidige, gelijkmatig continue correspondentie tusschen twee aftelbare, in een n-dimensionalen kubus overal dichte puntverzamelingen M en R, laat zich uitbreiden tot een eeneenduidige continue transformatie van den kubus met zijn grens in zichzelf.*

Wegens de gelijkmatige continuiteit der correspondentie tusschen M en R beantwoordt n.l. aan een fundamentaalreeks van punten van M, die slechts één grenspunt bezit een fundamentaalreeks van punten van R, die eveneens slechts één grenspunt bezit, en omgekeerd. Op grond hiervan laat de gegeven correspondentie zich reeds uitbreiden tot een éénéénduidige transformatie van den kubus met zijn grens in zichzelf, waarvan we nog slechts de continuiteit hebben aan te toonen in de eigenschap, dat als een fundamentaalreeks $\{g_{m\nu}\}$ van grenspunten van M convergeert tot een enkel grenspunt $g_{m\infty}$, de fundamentaalreeks $\{g_{r\nu}\}$ der correspondeerende grenspunten van R eveneens convergeert tot een enkel grenspunt. Daartoe bepalen we bij elk punt $g_{m\nu}$ een punt m_ν van M, dat een afstand $< \varepsilon_\nu$ van $g_{m\nu}$ bezit, terwijl de afstand tusschen $g_{r\nu}$ en het met m_ν correspondeerende punt r_ν eveneens $< \varepsilon_\nu$ is, en laten ε_ν met toenemende ν onbepaald afnemen. Dan convergeert $\{m_\nu\}$ uitsluitend tot $g_{m\infty}$, dus ook $\{r_\nu\}$ tot een enkel grenspunt $g_{r\infty}$, dus ook $\{g_{r\nu}\}$ uitsluitend tot $g_{r\infty}$.

Op grond van de invariantie van het dimensie-aantal [1]) volgt uit stelling 10 onmiddellijk:

STELLING 11. *Voor $m < n$ zijn de geometrische typen η^m en η^n verschillend.*

Daar echter voor normaal ineengevlochten verzamelingen in het algemeen het begrip van gelijkmatige continuiteit illusoor wordt, moet de in stelling 9 uitgedrukte *onbepaaldheid van het dimensie-aantal der overal dichte, aftelbare, meervoudig geordende verzamelingen* als onherstelbaar worden beschouwd.

Scheikunde. — De Heer SCHREINEMAKERS biedt eene mededeeling aan over: „*Evenwichten in ternaire stelsels.*" VII.

Wij hebben tot nu toe nog slechts het optreden van eene enkele vaste stof F beschouwd; wij zullen thans het geval behandelen dat ook nog een tweede vaste stof F' optreedt.

Onderzoeken wij eerst wat er gebeurt, als men een mengsel der beide stoffen F en F' samenbrengt.

[1]) Vgl. Math. Annalen 70, p. 161.

Brengt men bij eene lage temperatuur een méngsel der stoffen F en F' in eene luchtledige ruimte, dan vormt zich een damp G, zoodat het evenwicht $F + F' + G$ optreedt. De damp G wordt natuurlijk door een punt der lijn FF' voorgesteld.

Naargelang van de samenstelling van den damp G of met andere woorden, naargelang de ligging der drie punten ten opzichte van elkaar, kunnen bij P en T constant bij warmte toe- of afvoer of bij volumeverandering de volgende reacties optreden.

1°. Ligt het punt G tusschen F en F' dan treedt de reactie: $F + F' \rightleftarrows G$ op. Brengt men dus F en F' in eene ruimte, dan verdampt een deel van ieder der beide vaste stoffen. Wij zullen dit eene congruente sublimatie noemen.

2°. Ligt het punt F' tusschen F en G dan treedt de reactie: $F' \rightleftarrows F + G$ op. Brengt men dus beide stoffen in eene ruimte, dan zal alleen een deel van F' verdampen, terwijl zich tevens vast F afscheidt. De dampvorming gaat dus met eene omzetting van F' in F gepaard. Wij zullen dit eene incongruente of omzettingssublimatie noemen.

3°. Ligt het punt F tusschen F' en G dan treedt de reactie: $F \rightleftarrows F' + G$ op. Dit geval is volkomen analoog aan het sub 2°. genoemde en wij noemen dus ook dit eene incongruente of omzettingssublimatie.

4°. Als overgangsgeval tusschen 1° en 2° of 3° kan het punt G ook toevalliger wijze met F' of met F samenvallen.

Bij temperatuursverhooging stijgt de dampdruk van het stelsel $F + F' + G$ waarbij G natuurlijk zijne samenstelling verandert; in een P,T-diagram krijgen wij dus eene kurve, zooals $a''D$ der fig. 1, die wij de sublimatiekurve van $F + F'$ zullen noemen. Treedt tusschen de drie phasen de sub. 1° genoemde reactie op, dan noemen wij $a''D$ eene congruente, treedt de sub 2° of 3° genoemde reactie op, dan noemen wij $a''D$ eene incongruente of omzettingssublimatiekurve. Het is duidelijk dat het eene deel eener kurve eene congruente en het andere deel eene omzettingssublimatiekurve zijn kan.

Bij verdere verwarming van het stelsel $F + F' + G$ bereikt men eene temperatuur T_D en bijbehoorenden druk P_D, waarbij zich eene oneindig kleine hoeveelheid vloeistof L vormt. De sublimatiekurve eindigt dus in een de temperatuur T_D en den druk P_D voorstellend punt D der fig. 1, dat wij het maximumsublimatiepunt van $F + F'$ zullen noemen. De zich in het punt D vormende vloeistof L zal in het algemeen in eene x,y-voorstelling niet door een punt der lijn FF' voorgesteld worden. Daar de hoeveelheid dezer vloeistof L echter nog oneindig klein is, zoo zal de met het punt D overeenstemmende

damp toch nog door een punt der lijn FF' worden voorgesteld.

Verhoogt men de temperatuur nog verder, dan vormt zich nog meer vloeistof en ontstaat het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$. Daar er nu echter eene eindige hoeveelheid vloeistof aanwezig is, zoo moeten L en G ten opzichte der lijn FF' in oppositie liggen; slechts toevalligerwijze kunnen L en G beide op deze lijn vallen.

Bij P en T constant treedt tusschen de vier phasen bij warmte toe- of afvoer of bij volumeverandering een der volgende reacties op:
1. $F + F' \rightleftarrows L + G$ 2. $F' \rightleftarrows F + L + G$ 3. $F \rightleftarrows F' + L + G$.

Wij zullen reactie 1 eene congruente, reactie 2 en 3 incongruente reacties noemen. Welke dezer reacties optreedt is afhankelijk van de ligging der vier punten ten opzichte van elkaar. Daar het stelsel $F + F' + L + G$ zich uit $F + F'$ gevormd heeft, zoo is het duidelijk dat L en G in dit vierphasenevenwicht steeds in zulke verhouding aanwezig zijn, dat beide tegelijk in bovenstaande reacties verdwijnen.

Wij zijn dus thans door verwarming van het stelsel $F + F' + G$ op de vierphasenlijn $F + F' + L + G$ overgegaan. Daar op deze lijn de drie komponenten in vier phasen aanwezig zijn, zoo is dit stelsel monovariant, zoodat bij iedere temperatuur een bepaalde dampspanning behoort. De vierphasenlijn zal dus in een P,T-diagram door eene kurve worden voorgesteld; een deel dezer kurve is in fig. 1 door DS voorgesteld; wij zullen later zien dat zij zich in de punten D en S verder voortzet. Deze kurve raakt, zooals wij verder zullen zien, de sublimatiekurve van $F + F'$ in haar eindpunt D.

Wij nemen thans eene T en P waarbij zich uit $F + F_1$ eene vloeistof zonder damp, dus het stelsel $F + F' + L$ vormt. De vloeistof zal dan natuurlijk door een punt der lijn FF' voorgesteld worden. Naar gelang de ligging van L ten opzichte van de punten F en F' kunnen bij P en T konstant bij warmtetoe- of afvoer of bij volumeverandering de volgende reacties optreden.

1°. Ligt het punt L tusschen F en F' dan treedt de reactie: $F + F' \rightleftarrows L$ op. De vloeistof wordt dus gevormd door het smelten van een deel van ieder der beide vaste stoffen. Wij zullen dit eene congruente of gemeenschappelijke smelting van $F + F'$ noemen.

2°. Ligt het punt F' tusschen F en L dan treedt de reactie $F' \rightleftarrows F + L$ op. De vloeistof wordt dus gevormd doordat een deel van F' onder afscheiding van F smelt. De vloeistofvorming gaat dus met eene omzetting van F' in F gepaard. Wij zullen dit eene incongruente of omzettingssmelting noemen.

3°. Ligt het punt F tusschen F' en L dan treedt de reactie $F \rightleftarrows F' + L$ op. Dit geval is volkomen analoog aan het vorige.

Verandert men de temperatuur dan moet men, om de drie phasen F, F' en L bij elkaar te houden, natuurlijk ook den druk veranderen; de vloeistof L verandert daarbij dan ook hare samenstelling. In een P,T-diagram krijgen wij dus eene kurve, zooals $d''S$ in fig. 1, die wij de smeltlijn van $F + F'$ zullen noemen.

Treedt tusschen de drie phasen de sub 1° genoemde reactie op, dan noemen wij $d''S$ eene congruente of gemeenschappelijke smeltlijn van $F + F'$; treedt de sub 2° of 3° genoemde reactie op, dan noemen wij $d''S$ eene incongruente smeltlijn of de omzettingssmeltlijn van $F + F'$.

Wij laten nu het stelsel $F + F' + L$ de smeltlijn $d''S$ in zulke richting doorloopen dat de druk afneemt; bij een bepaalden druk P_D en bijbehoorende temperatuur T_D zal zich dan een oneindig kleine hoeveelheid damp vormen, zoodat weer het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ optreedt. Het komplex gaat dus van de smeltlijn op de vierphasenlijn DS over. De smeltlijn eindigt dus in het punt S en raakt, zooals wij verder zullen zien, de vierphasenlijn in dit punt. Wij zullen S het minimumsmeltpunt of het smeltpunt onder eigen dampdruk van het komplex $F + F'$ noemen. De zich in het punt S vormende damp G zal in het algemeen niet door een punt der lijn FF' worden voorgesteld, de vloeistof L natuurlijk echter nog wel.

De sublimatielijn $a''D$ en de smeltlijn Sd'' van het komplex $F+F'$ zijn dus door het stuk DS der vierphasenkurve met elkaar verbonden. Dat de punten D en S in het algemeen niet zullen samenvallen kan men op de volgende wijze inzien. In het maximumsublimatiepunt liggen de punten F, F' en G, in het minimumsmeltpunt echter F, F' en L op eene rechte lijn. Beide punten zullen dus alleen dan samenvallen, als toevalligerwijze de vier phasen van het stelsel $F + F' + L + G$ op eene rechte lijn liggen.

De loop der sublimatiekurve, der vierphasenkurve en der smeltlijn is, zooals wij verder zullen zien, door de betrekking:

$$T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

bepaald. ΔW is de hoeveelheid warmte, die men moet toevoeren, ΔV de optredende volumeverandering, als tusschen de in evenwicht zijnde phasen bij konstante T en P eene reactie in de eene of andere richting optreedt.

Beschouwen wij eerst de sublimatiekurve $a'D$. Voor elk der sub. 1°—3° genoemde reacties, in zulke richting genomen dat er damp ontstaat, is ΔW en ΔV positief. Uit (1) volgt dus, zooals in fig. 1

ook geteekend is, dat de sublimatiekurve bij temperatuursverhooging naar hoogere drukken moet gaan. Het punt D ligt zoowel op de sublimatie- als op de vierphasenkurve. Daar in dit punt D de hoeveelheid vloeistof van het vierphasenevenwicht $F + F' + L + G$ echter nog oneindig klein is, zoo zijn ΔW en ΔV voor beide stelsels hetzelfde, zoodat beide kurven elkaar in D moeten raken.

Beschouwen wij thans de smeltlijn Sd'. Wij nemen elk der sub. 1^0—3^0 genoemde reacties in zulke richting dat er vloeistof ontstaat, zoodat ΔW positief is. Bij het congruente en incongruente smelten van $F + F'$ kan ΔV echter zoowel positief als negatief zijn. De smeltlijn kan dus van S uit zoowel naar rechts als naar links loopen; in fig. 1 is het eerste geval geteekend. Dat smeltlijn en vierphasenlijn elkaar in S raken volgt op dezelfde wijze als boven voor de raking der beide kurven in D.

Om formule (1) voor de sublimatie- of de smeltkurve af te leiden, beschouwen wij het evenwicht $F + F' + G$ of $F + F' + L$. Wij stellen de samenstelling van F door α, β, die van F' door α', β', die van L of G door x, y voor. De volumina dezer phasen noemen wij v, v' en V, de entropieën η, η' en H, de thermodynamische potentialen ζ, ζ' en Z.

Daar F en F' met $L\,(G)$ in evenwicht zijn, zoo heeft men:

$$Z - (x-\alpha)\frac{\partial Z}{\partial x} - (y-\beta)\frac{\partial Z}{\partial y} = \zeta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$Z - (x-\alpha')\frac{\partial Z}{\partial x} - (y-\beta')\frac{\partial Z}{\partial y} = \zeta' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Uit de voorwaarde dat de drie punten F, F' en $L\,(G)$ op eene rechte lijn liggen, volgt:

$$(x-\alpha)(y-\beta') = (x-\alpha')(y-\beta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Uit deze betrekkingen tusschen de vier veranderlijken x, y, P en T volgt:

$$\{(x-\alpha)\,r + (y-\beta)\,s\}\,dx + \{(x-\alpha)\,s + (y-\beta)\,t\}\,dy = AdP - BdT \quad (5)$$

$$\{(x-\alpha')\,s + (y-\beta')\,t\}\,dx + \{(x-\alpha')\,s + (y-\beta')\,t\}\,dy = A'dP - B'dT \quad (6)$$

$$(\beta-\beta')\,dx = (\alpha-\alpha')\,dy \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Wil men hieruit de verhouding tusschen dP en dT afleiden, dan kan men (5) en (6) op elkaar deelen. Ingevolge (4) krijgt men:

$$\frac{x-\alpha}{x-\alpha} = \frac{AdP - BdT}{A'dP - B'dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

of na herleiding:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(a'-a)\,H + (x-a')\,\eta + (x-a)\,\eta'}{(a'-a)\,V + (x-a')\,v + (x-a)\,v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

welke met formule (1) overeenstemt.

Wij kunnen, zooals wij boven gezien hebben, als wij de omstandigheden juist kiezen, het komplex $F + F'$ dus dwingen de sublimatiekurve $a''D$, de vierphasenkurve DS en de smeltkurve Sd'' te doorloopen. Wij zullen thans onderzoeken welke toestanden van het komplex $F + F'$ door punten, buiten deze kurven gelegen, worden voorgesteld. Wij onderscheiden daarbij verschillende gevallen.

1°. Het komplex $F + F'$ heeft eene congruente sublimatie-, vierphasen- en smeltlijn.

Brengen wij eerst het komplex $F + F'$ in een punt der sublimatiekurve, zoodat zich $F + F' + G$ vormt. Uit eene beschouwing van wat er bij warmtetoe- of afvoer of bij volumeverandering gebeurt, leidt men af: rechts van en beneden de lijn $a''D$ liggen de velden $F + G$ en $F' + G$, links van en boven kurve $a''D$ ligt het veld $F + F'$.

Op overeenkomstige wijze voor punten der andere kurven handelend vindt men:

links van en boven $a''DSd''$ ligt het veld $F + F'$
rechts van en beneden $a''D$ liggen de velden $F + G$ en $F' + G$.
. . . . . DS .. .. $F + L + G$ en $F' + L + G$
. . . . . Sd'' „ „ „ $F + L$ en $F' + L$.

Gaan wij van een punt der vierphasenkurve in horizontale richting het veld $F + L + G$ binnen. Men verhoogt dan bij constanten druk de temperatuur van het stelsel $F + L + G$. De vloeistof en de damp van dit stelsel doorloopen dan een deel van de kookpunts- en dampkookpuntskurve van de stof F.

Gaat men van een punt der vierphasenkurve in verticale richting het veld $F + L + G$ binnen, dan verlaagt men bij constante temperatuur den druk van het stelsel $F + L + G$; de vloeistof en de damp van dit stelsel doorloopen dan een deel der verzadigings- en der dampverzadigingskurve onder eigen dampdruk van de stof F.

Hetzelfde geldt, als men van een punt der vierphasenkurve het veld $F' + L + G$ binnen gaat.

Om de begrenzing der verschillende velden te vinden, teekenen wij in fig. 1 de sublimatiekurve aK, de driephasenkurve KF en de smeltkurve Fd van de verbinding F en dezelfde kurven $a'K'$, $K'F'$ en $F'd'$ van de verbinding F'. Wij zullen daarbij aannemen, dat F en F' eveneens onder volumetoename smelten. De kurven Fe en Kf hebben dezelfde beteekenis als de gelijknamige kurven

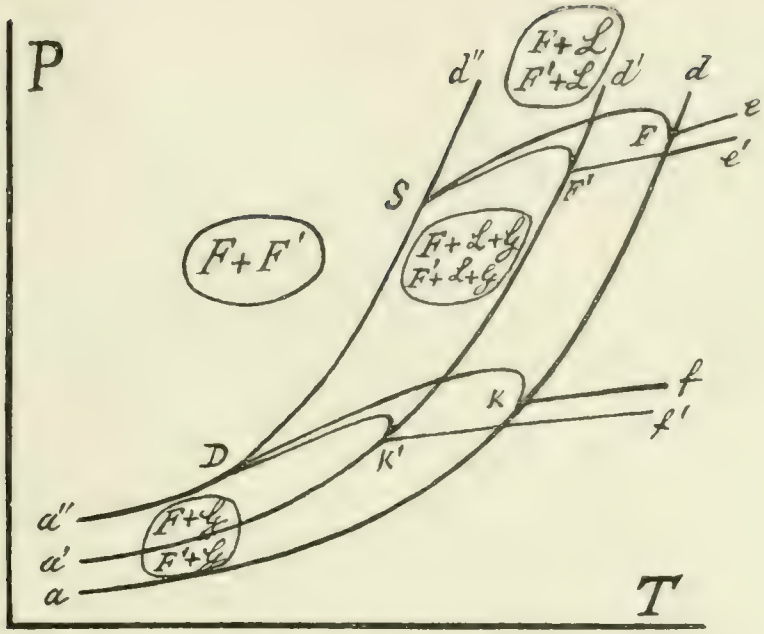


Fig. 1.

in fig. 3 (III); hetzelfde geldt voor de kurven $F'e'$ en $K'f'$. De vraag is nu: waar liggen deze kurven tenopzichte van de overeenkomstige kurven van het komplex $F + F'$.

Nemen wij eerst een druk zóó hoog, dat zoowel F en F' als hun komplex $F + F'$ een smeltpunt hebben. Nu is, zooals bekend, het gemeenschappelijk smeltpunt van $F + F'$ lager dan dat van ieder der verbindingen afzonderlijk. Eene horizontale lijn, die de drie smeltlijnen snijdt, moet dus de smeltlijn van $F + F'$ bij eene lagere temperatuur snijden dan de beide andere smeltlijnen.

Op dezelfde wijze vindt men dat eene horizontale lijn, die de drie sublimatiekurven snijdt, die van $F + F'$ bij eene lagere temperatuur moet snijden dan de beide andere.

Kurve $a''DSa''$ moet dus ten opzichte der kurven $aKFd$ en $a'K'F'd'$ liggen als in fig. 1.

De velden $F + L$ en $F + L + G$ worden door eene kurve van elkaar gescheiden, waar $F + L$ naast eene oneindig kleine hoeveelheid damp optreedt. Wij noemen dit stelsel $F + L + G^0$; G^0 beteekent hier dat de andere phasen met een damp van de samenstelling G in evenwicht kunnen zijn, maar dat er slechts oneindig weinig van dien damp aanwezig is.

Nadert, door oplossing van groote hoeveelheden F in een kleine

hoeveelheid L, het stelsel $F + L + G^\circ$ tot vast $F +$ vloeistof $F + G^\circ$, dan nadert het stelsel $F + L + G^\circ$ dus het minimumsmeltpunt van de stof F.

Scheidt zich uit $F + L + G^\circ$ de vaste verbinding F' af, zoodat zich het stelsel $F + F' + L + G^\circ$ vormt, dan bevindt men zich in het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$.

De P,T-kurve van het stelsel $F + L + G^\circ$ gaat dus in fig. 1 van S naar F.

In de vorige mededeeling IV hebben wij dit stelsel $F + L + G^\circ$ reeds uitvoerig beschouwd. De vloeistof L van dit stelsel doorloopt nl. bij temperatuursverhooging eene in de x,y-voorstelling door het punt F gaande rechte lijn, b.v. de lijn ZF of Z_1F in fig. 1 (IV). De met deze lijn overeenstemmende P,T-kurve is in fig. 4 (IV) door kurve ZF of Z_1F voorgesteld. Kurve SF moet dus in het algemeen de smeltlijn Fd in het punt F raken. In fig. 1 is aangenomen dat kurve SF met tak ZF van fig. 4 (IV) overeenstemt.

De velden $F' + L$ en $F' + L + G$ worden door eene kurve $F' + L + G^\circ$ van elkaar gescheiden; op overeenkomstige wijze als boven vindt men dat deze door eene kurve SF' voorgesteld wordt. Wij hebben in fig. 1 de beide kurven SF en SF' in overeenstemming met tak ZF der fig. 4 (IV) geteekend; wij hadden beide of een van beide ook in overeenstemming met tak Z_1F dezer figuur kunnen teekenen. De grenskurve der velden $F + L + G$ en $F + G$ wordt door het stelsel $F + L^\circ + G$; die der velden $F' + L + G$ en $F' + G$ door het stelsel $F' + L^\circ + G$ gevormd. L° beteekent hier dat de andere phasen met eene vloeistof L in evenwicht kunnen zijn, maar dat er slechts oneindig weinig van die vloeistof aanwezig is. Op analoge wijze als boven vindt men dat de P,T-kurven dezer stelsels in fig. 1 door de kurven SK en SK' voorgesteld worden. Deze kurven raken in K en K' aan de kurven ad en $a'd'$. Op beide kurven is een punt met maximumdruk en een met maximumtemperatuur aangenomen.

Behalve de velden, wier grenzen wij thans kennen, vindt men rechts van kurve $a''d''$ ook nog de velden $L + G$, L en G, die echter in de figuur niet geteekend zijn.

Om den samenhang dezer velden te overzien zou men eene ruimtevoorstelling kunnen teekenen; hiertoe denken wij ons loodrecht op fig. 1 de samenstelling van het komplex $F + F'$ uitgezet. In plaats van de ruimtevoorstelling zelf zullen wij hier hare doorsneden met platte vlakken beschouwen.

Brengt men een vlak loodrecht op de concentratieas, dan krijgt men een P,T-diagram, dat voor een bepaald komplex, brengt men

een vlak loodrecht op de T-as, dan krijgt men een druk-concentratie-diagram, dat voor eene bepaalde temperatuur, brengt men een vlak loodrecht op de P-as, dan krijgt men een temperatuur-concentratie-diagram, dat voor een bepaalden druk geldt.

Brengen wij eerst een vlak, dat de drie sublimatiekurven snijdt, loodrecht op de T-as; wij krijgen dan eene doorsnede, zooals in fig. 2, waarin F en F' de beide verbindingen F en F' voorstellen. Loodrecht op deze lijn FF' staat de P-as.

Om de verschillende velden, die in dit en de volgende diagrammen optreden, gemakkelijk te kunnen aangeven, zullen wij:

Het vloeistofveld door L, het dampveld door G, het vaste veld door $F + F'$, het veld $F + G$ door 1, $F' + G$ door 2, $F + L$ door 3, $F' + L$ door 4, $L + G$ door 5, $F + L + G$ door 6 en $F' + L + G$ door 7 aangeven.

Denkt men zich in fig. 1 eene rechte lijn, die de drie sublimatie-kurven snijdt, evenwijdig aan de P-as getrokken, dan ziet men dat in fig. 2 de velden $F + F'$, $1 = F + G$, $2 = F' + G$ en het veld G moeten optreden. De punten s, s' en s'' stellen de sublimatie-drukken van de vaste stoffen F en F' en van hun komplex $F + F'$ voor; het komplex heeft dus een hoogeren sublimatiedruk dan ieder der verbindingen voor zich alleen.

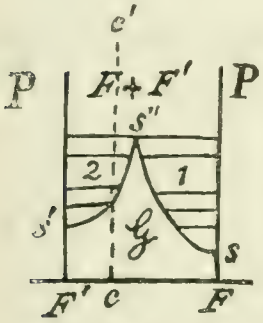


Fig. 2.

Kurve ss'' stelt de dampen voor, die met vast F, kurve $s's''$ de dampen, die met vast F' in evenwicht kunnen zijn; deze kurven hebben in s en s' eene horizontale raaklijn.

Wij nemen nu een komplex $F + F'$ van de samenstelling c, zoodat het komplex zelf door een punt der lijn cc' voorgesteld wordt. Daar deze lijn de velden $F + F'$, 2 en G doorsnijdt, zoo vormt zich, naar gelang de druk gekozen wordt, of $F + F'$ of $F' + G$ of G. Heeft het komplex eene zulke samenstelling, dat de lijn cc' de velden $F + F'$, 1 en G doorsnijdt, dan vormt zich of $F + F'$ of $F + G$ of G.

Nemen wij thans een druk-concentratiediagram voor eene temperatuur, hooger dan het maximumsublimatie- maar lager dan het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$. Trekt men in fig. 1 eene verticale lijn, die kurve DS snijdt, dan ziet men dat dit diagram door fig. 3 voorgesteld kan worden.

Behalve de velden G, $F + F'$, 1 en 2, die ook reeds in fig. 2 optreden, vindt men hier ook nog de velden

$$5 = L + G, \qquad 6 = F + L + G \quad \text{en} \quad 7 = F' + L + G.$$

Vormt zich uit $F + F'$ een der stelsels G, $F + G$ of $F' + G$ dan heeft de damp G steeds eene samenstelling, die door een punt der fig. 3 voorgesteld kan worden; hetzelfde geldt voor de vloeistof L, als zich uit $F + F'$ een der stelsels L, $F + L$ of $F' + L$ vormt.

Vormt zich echter $L + G$, zooals in de stelsels $L + G$, $F + L + G$ en $F' + L + G$, dan is dit, zooals wij vroeger hebben gezien, niet meer het geval en kan noch L noch G door een punt van het diagram worden voorgesteld.

Nemen wij bv. een komplex K (in de figuur niet geteekend) binnen het veld 5; dit komplex splitst zich in eene vloeistof L en een gas G, beide buiten het vlak der fig. 3 gelegen. Ligt L boven dit vlak, dan ligt G er beneden en omgekeerd, en wel zoo, dat hunne conjugatielijn het veld 5 in het punt K snijdt.

Neemt men een komplex K' binnen het veld 6 (7) dan denken wij ons dit eerst gesplitst in $F(F')$ en een komplex K van $L + G$; het komplex K wordt natuurlijk door een punt van figuur 3 voorgesteld. Voor dit komplex K geldt nu hetzelfde als voor het komplex K binnen het veld 5.

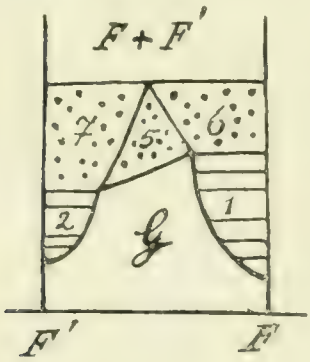


Fig. 3.

Vormt zich dus uit $F + F'$ een stelsel, waarin $L + G$ optreedt, dan wordt wel het komplex $L + G$ door een punt van fig. 3 voorgesteld, maar L en G afzonderlijk niet; de eene dezer phasen ligt vóór, de andere achter het vlak der fig. 3. Ter onderscheiding van de andere velden zijn de velden 5, 6 en 7 gestippeld; men kan zich denken dat deze punten de snijpunten van fig. 3 met de conjugatie-lijnen vloeistof-gas voorstellen. Wij hebben vroeger gezien dat in sommige stelsels slechts een oneindig kleine hoeveelheid L of G optreedt; van een dergelijk komplex $L^\circ + G$ of $L + G^\circ$ wordt in het eerste geval het gas, in het tweede de vloeistof door een punt van het diagram voorgesteld.

De grenslijn der velden 1 en G stelt de dampen voor, die met vast F, die der velden 2 en G de dampen, die met vast F' in evenwicht kunnen zijn. De grenslijn der velden 5 en G stelt het evenwicht $L^\circ + G$, die der velden 5 en 6 het komplex $L + G$ van het stelsel $F + L + G$ en die der velden 5 en 7 dit zelfde komplex van het stelsel $F' + L + G$ voor.

Neemt men, in overeenstemming met fig. 1 eene temperatuur, hooger dan het minimum smeltpunt S van het komplex $F + F'$ en lager dan het maximum sublimatiepunt K' van de stof F', dan

krijgt men een diagram, zooals in fig. 4. Neemt men, in overeenstemming met fig. 1, eene temperatuur hooger dan het maximum sublimatiepunt K van de stof F en lager dan het minimumsmeltpunt

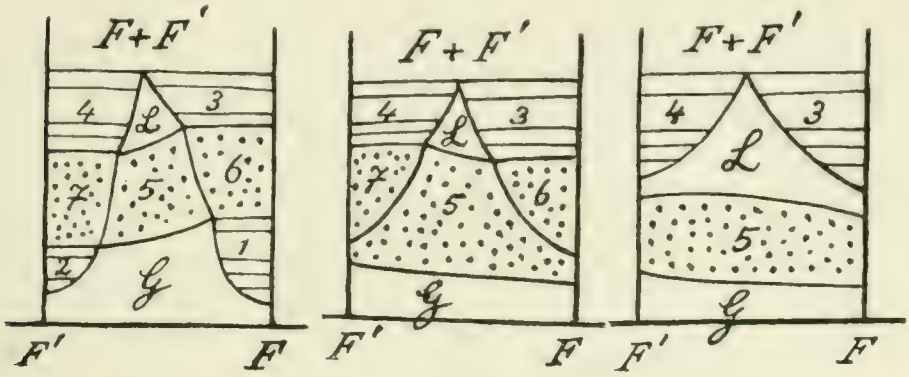


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

F' van de verbinding F', dan krijgt men een diagram, zooals in fig. 5. Neemt men ten slotte eene temperatuur, hooger dan het minimumsmeltpunt F der verbinding F, dan krijgt men een diagram zooals in fig. 6.

Tusschen de diagrammen, fig. 2—6, bestaan verschillende overgangsvormen; men moet daarbij ook op de mogelijkheid letten, dat men in fig. 1 lijnen evenwijdig aan de P-as kan trekken, die een der kurven DK, DK', SF en SF' in twee punten snijden. Wij zullen deze overgangsvormen hier echter niet bespreken.

Ook is bij de afleiding der diagrammen aangenomen dat de punten D, K', K, S, F' en F ten opzichte van elkaar liggen als in fig. 1 geteekend. Dit kan echter ook anders.

In het algemeen zullen de punten S, F' en F en evenzoo de punten D, K' en K ten opzichte van elkaar wel liggen als in fig. 1 aangenomen. Het minimumsmeltpunt van het komplex $F + F'$ ligt dus in het algemeen bij lagere temperatuur en druk dan het minimumsmeltpunt van elk der stoffen F en F' afzonderlijk.

Wij hebben nl. in fig. 1 aangenomen dat kurve SF met tak ZF van fig. 4 (IV) overeenstemt en dat S op het opstijgende gedeelte van dezen tak en ver van het punt met den maximumdruk verwijderd ligt. Als S echter ergens op dezen tak tusschen het punt met maximumdruk en dat met maximumtemperatuur ligt, dan vertoont kurve SF in fig. 1 geen drukmaximum meer en slechts alleen een temperatuurmaximum; de druk in het minimumsmeltpunt van $F + F'$ is dan hooger dan die in het minimumsmeltpunt van F.

Ligt S ergens op tak ZF tusschen het punt met maximumtemperatuur en het punt F, dan gaat kurve SF in fig. 1 van S uit naar

lagere temperaturen en drukken. Dan is dus niet alleen de druk, maar ook de temperatuur van het minimumsmeltpunt van $F + F'$ hooger dan die van F.

Uit onze vroegere beschouwingen over kurve ZFZ_1 der fig. 4 (IV) volgt dat dit laatste geval alleen dan kan optreden, als de vloeistof, die zich bij het minimumsmeltpunt van $F + F'$ vormt, slechts weinig in samenstelling van de stof F verschilt.

Uit deze beschouwingen volgt: bij constanten druk is het smeltpunt van het komplex $F + F'$ steeds lager dan dat van ieder der stoffen F en F' afzonderlijk. In het algemeen is ook het minimumsmeltpunt van $F + F'$ lager dan dat van ieder der verbindingen F en F' op zichzelf. Als uitzondering kan echter ook het minimumsmeltpunt van $F + F'$ iets hooger zijn dan dat van één, ja zelfs iets hooger dan dat van ieder der stoffen F en F'.

Wij zullen later zien dat in dit geval bij de temperatuur van het minimumsmeltpunt van $F + F'$ de verzadigingskurve onder eigen dampdruk van F of van F' exphasig is.

Een zelfde beschouwing geldt voor de maximumsublimatiepunten van het komplex $F + F'$ en de verbindingen F en F'.

Brengen wij nu een komplex $F + F'$ van eene bepaalde samenstelling c_0 op eene temperatuur T_0 en een druk P_0. Om te onderzoeken in welk der 10 mogelijke toestanden dit komplex nu zal optreden, nemen wij een drukconcentratiediagram van de temperatuur T_0 en zetten daarin de concentratie c_0 en den druk P_0 van het komplex uit. Ligt het figureerende punt nu b.v. in veld 7, dan vormt zich $F' + L + G$, ligt het in veld 3, dan vormt zich $F + L$, ligt het in veld G, dan gaat het geheel in gas, in veld L geheel in vloeistof over, enz.

Behalve de boven beschouwde druk-concentratiediagrammen kunnen wij ook nog uit fig. 1 of de daarmede overeenstemmende ruimtevoorstelling temperatuurconcentratiediagrammen en P,T-diagrammen voor een komplex van bepaalde samenstelling afleiden; ik zal daarop hier echter niet verder ingaan.

2°. Het komplex $F + F'$ heeft eene incongruente sublimatievierphasen- en smeltlijn.

Wij zullen aannemen dat vloeistof en damp zulke samenstelling hebben, dat op de sublimatiekurve $a''D$ (fig. 1) de reactie $F' \rightleftharpoons F + G$, op de vierphasenkurve DS de reactie $F' \rightleftharpoons F + L + G$ en op de smeltkurve Sd'' de reactie $F' \rightleftharpoons F + L$ optreedt. Brengt men dus F' in eene ruimte en vormt zich gas, dan ontstaat, naar gelang de grootte dezer ruimte, $F + F' + G$ of $F + G$ of alleen een damp G van de samenstelling F'; ontstaat er vloeistof en damp, dan

vormt zich, $F + F' + L + G$ of $F + L + G$ of $L + G$; ontstaat er vloeistof, dan vormt zich $F + F' + L$ of $F + L$ of alleen eene vloeistof van de samenstelling F'.

Uit F' zal zich dus, naar gelang der gekozen omstandigheden, een der komplexen: $F + F' + G$, $F + G$, G, $F + F' + L + G$, $F + L + G$, $L + G$, $F + F' + L$, $F + L$ of L vormen of wel de verbinding F' blijft onveranderd bestaan. Vormt zich alleen L of G dan hebben deze natuurlijk dezelfde samenstelling als de verbinding F'. Men kan uit de verbinding F' dus nooit een der komplexen $F' + G$, $F' + L + G$ of $F' + L$ krijgen, tenzij deze in metastabielen toestand optreden.

In fig. 1 stellen alle kurven, die op de verbinding F' alleen betrekking hebben ($a'K'$, $K'F'$, $F'd'$, $F'e'$ en $K'f'$) en de door hen ingesloten velden dus slechts metastabiele toestanden van de verbinding F' voor; zij zijn in stabielen toestand dus niet te realiseeren. Brengt men dus de verbinding F' in eene ruimte, dan zal zij niet in de toestanden optreden, die met het P,T-diagram van F' overeenstemmen, maar met die, welke met het P,T-diagram van het komplex $F+F'$ overeenkomen.

Het eindpunt D van de sublimatiekurve $a''D$ is hier niet alleen het hoogste sublimatiepunt van het komplex $F + F'$, maar stelt tevens den hoogsten druk voor, waarbij de omzetting van F' in F naast gas plaats grijpt; het beginpunt S van de smeltkurve Sd'' is hier niet alleen het benedenste smeltpunt van het komplex $F + F'$ maar stelt tevens den laagsten druk voor, waarbij de omzetting van F' in F naast vloeistof plaats grijpt.

Uit eene beschouwing van wat er bij warmtetoe- of afvoer of bij volumeverandering met het komplex $F + F'$ gebeurt, leidt men af:

links van en boven	$a''DSd''$	ligt het veld	$F + F'$
rechts „ „ beneden	$a''D$	„ „ „	$F + G$
„ „ „ „	DS	„ „ „	$F + L + G$
„ „ „ „	Sd''	„ „ „	$F + L$.

Deze velden liggen dus ten opzichte van de kurve $a''DSd''$ op dezelfde wijze als in fig. 1. Tevens blijkt ook hieruit dat de velden $F' + G$, $F' + L + G$ en $F' + L$ in het P,T-diagram ontbreken.

Om den samenhang der velden te overzien zou men eene ruimtevoorstelling kunnen teekenen door ook thans loodrecht op fig. 1 de samenstelling van het komplex $F + F'$ uit te zetten. Uit deze ruimtevoorstelling zou men dan de druk concentratie, de temperatuur-concentratie en de P,T-diagrammen voor bepaalde concentraties kunnen afleiden. Wij zullen echter hierop thans niet verder ingaan.

3°. Eenige andere gevallen.

Wij hebben tot nog toe verondersteld dat F en F' onder volumetoename smelten en dat dit eveneens bij het congruente en incongruente smelten van hun komplex $F + F'$ het geval is; in overeenstemming hiermede neemt dan ook in fig. 1 op ieder der drie smeltkurven de temperatuur bij stijgenden druk toe.

Men ziet nu dadelijk dat er vele andere gevallen te onderscheiden zijn; de daarop betrekking hebbende veranderingen kan de lezer gemakkelijk zelf aanbrengen.

Verder hebben wij sub 1° verondersteld dat in elk punt der kurve $a''DSd''$ eene congruente en sub 2°, dat in elk punt dezer kurve eene incongruente reactie optreedt. Het is duidelijk dat ook in dit opzicht nog vele gevallen te onderscheiden zijn, waarvan ik enkele in het kort wil aanstippen.

Wij denken ons op de sublimatiekurve een punt l; op het stuk $a''l$ trede tusschen de phasen van het komplex $F + F' + G$ de congruente reactie $F' + F \rightleftarrows G$ op; op het stuk lD de incongruente reactie $F' \rightleftarrows F + G$. In het punt l zelf zal dan de verbinding F niet aan de reactie mededoen en treedt de reactie $F' \rightleftarrows G$ op, waarin G dezelfde samenstelling heeft als F'.

In het punt l treedt dus het komplex $F + F' +$ damp F' op; in l bestaat dus ook het komplex $F' +$ damp F'. Hieruit volgt dat l niet alleen een punt der sublimatiekurve $a'D$ maar ook van de sublimatiekurve $a'K'$ is.

Nu is de richting dezer kurven in elk punt, dus ook in l, door $T\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta W}{\Delta V}$ bepaald. Daar in het punt l echter de reactie in de beide stelsels $F + F' +$ damp F' en $F' +$ damp F' dezelfde is (nl. $F' \rightleftarrows$ damp F') zoo zijn ΔW en ΔV voor beide stelsels eveneens hetzelfde. De kurven $a''D$ en $a'K'$ moeten elkaar dus in het P,T-diagram in het punt l raken.

Eene overeenkomstige eigenschap geldt als er een overeenkomstig punt l op de vierphasen- of op de smeltkurve van het komplex $F + F'$ ligt.

Wij hebben dus: is de sublimatie-, de vierphasen- of de smeltlijn van het komplex $F + F'$ ten deele eene congruente en ten deele eene omzettingskurve, dan raakt in het P,T-diagram de kurve van het komplex in haar overgangspunt aan de overeenkomstige kurve van die verbinding, welke zich omzet.

Zijn er twee overgangspunten, dan kunnen er, naargelang hun ligging, de verbinding die zich omzet, enz. vele gevallen onderscheiworden, die wij hier niet verder zullen bespreken.

(Wordt vervolgd.)

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het opstellen der Toestandsvergelijking."*

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

1. De laatst verschenen Verhandelingen van Prof. VAN DER WAALS over de toestandsvergelijking [1]) geven mij — ook in verband met mijn eigen latere onderzoekingen [2]) — aanleiding tot de volgende opmerkingen, welke in het tegenwoordige stadium der kwestie wellicht niet geheel van belang ontbloot mogen zijn.

Wanneer wij uitgaan van de grondvergelijking van VAN DER WAALS, nl.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

en voorloopig associatie of schijnassociatie buiten beschouwing laten, dan zijn er — met handhaving van den gekozen vorm der toestandsvergelijking — slechts twee mogelijkheden ter verklaring der gevonden afwijkingen van bovenstaande vergelijking:

De grootheid b is nog een functie van v (en wellicht van T).

„ „ a „ „ „ „ „ v, of van T.

Sluiten wij eerst nog de veranderlijkheid met de temperatuur uit, dan zullen wij in de eerste plaats de gevolgen vaststellen van de veranderlijkheid van b met v.

Is $b = f(v)$, dan geeft de bovenstaande toestandsvergelijking bij het kritische punt:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dv}\right)_t &= -\frac{RT}{(v-b)^2}(1-b') + \frac{2a}{v^3} = 0 \\ \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t &= \frac{2RT}{(v-b)^3}(1-b')^2 + \frac{RT}{(v-b)^2}b'' - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{aligned}\right\},$$

wanneer b' voor $\frac{db}{dv}$, en b'' voor $\frac{d^2b}{dv^2}$ wordt geschreven.

Hieruit volgt dus:

$$\left.\begin{aligned} RT_k(1-b'_k) &= \frac{2a(v_k-b_k)^2}{v_k^3} \\ RT_k\left[2(1-b'_k)^2 + (v_k-b_k)\,b''_k\right] &= \frac{6a(v_k-b_k)^3}{v_k^4} \end{aligned}\right\}.$$

[1]) Deze Verslagen van 30 Nov. 1912, p. 800—807; 28 Dec. 1912, p. 947—957; 25 Jan. 1913, p. 1074—1088. (te citeeren als v. d. W. I, II en III).

[2]) Deze Verslagen van 30 Sept. 1911, p. 367—387; 28 Oct. 1911, p. 445—459; 25 Nov. 1911, p. 608—624; 30 Dec. 1911, p, 777—789. (te citeeren als v. L. I, II, III en IV). Verder 27 Jan. 1912, p. 923—933; 30 Maart 1912, p. 1229—1245. (te citeeren als v. L. A en B).

Deeling geeft:

$$3\frac{v_k - b_k}{v_k} = 2(1 - b'_k) + (v_k - b_k)\frac{b''_k}{1 - b'_k},$$

en derhalve, $v_k b'_k : (1 - b'_k) = \beta''_k$ stellende:

$$\frac{v_k - b_k}{v_k} = \frac{2(1 - b'_k)}{3 - \beta''_k}.$$

Met $\frac{v_k}{b_k} = r$ wordt dus ten slotte:

$$\frac{r-1}{r} = \frac{2}{3}\,\frac{1 - b'_k}{1 - \frac{1}{3}\beta''_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (2)$$

Verder volgt uit de eerste der bovenstaande vergelijkingen voor RT_k:

$$RT_k = \frac{a}{b_k} \cdot \frac{2b_k(v_k - b_k)^2}{v_k^3(1 - b'_k)},$$

en derhalve:

$$RT_k = \frac{a}{b_k} \cdot \frac{1}{r}\left(\frac{r-1}{r}\right)^2 \frac{2}{1 - b'_k} = \underline{\frac{8}{27}\lambda_1 \frac{a}{b_k}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ten slotte vindt men voor p_k uit de toestandsvergelijking door substitutie der waarde van RT_k:

$$p_k = \frac{a}{v_k^3}\,\frac{2(v_k - b_k)}{1 - b'_k} - \frac{a}{v_k^2} = \frac{a}{v_k^2}\left[\frac{v_k - b_k}{v_k}\,\frac{2}{1 - b'} - 1\right],$$

d.w.z.

$$p_k = \frac{a}{b_k^2} \cdot \frac{1}{r^2}\left[\frac{r-1}{r}\,\frac{2}{1 - b'_k} - 1\right] = \underline{\frac{1}{27}\lambda_2 \frac{a}{b_k^2}} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voor de grootheid $s = \frac{RT_k}{p_k v_k}$ wordt alsdan gevonden ($v_k = rb_k$):

$$s = \frac{\left(\frac{r-1}{r}\right)^2 \frac{2}{1 - b'_k}}{\frac{r-1}{r}\,\frac{2}{1 - b'_k} - 1} = \underline{\frac{8}{r}\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Zijn derhalve b'_k en b''_k bekend, dan is r door (2) gegeven, en verder RT_k, p_k en s door (3), (4) en (5). Omgekeerd kunnen b'_k en b''_k worden berekend, wanneer r en s bekend zijn.

Zoo vindt men b.v. met $s = 3{,}774$ ($1 : s = 0{,}265$) en $r = 2{,}11$ uit (5) — daar alsdan $(r - 1) : r = 0{,}526$ en $(r - 1)^2 : r^2 = 0{,}277$ is voor $2 : (1 - b'_k)$ de waarde 2,21, derhalve $\underline{b'_k = 0{,}094}$. Uit (2) berekent men dan verder $\beta''_k = -0{,}44$, d.w.z. $\underline{v_k b''_k = -0{,}40}$.

Voor λ_1 en λ_2 vindt men daarna uit (3) en (4) $\underline{\lambda_1 = 0{,}98}$, en ook $\underline{\lambda_2 = 0{,}98}$.

Opmerking. De gevonden waarden van λ_1 en λ_2 veranderen slechts zeer weinig, wanneer associatie of schijnassociatie wordt aangenomen. Wel worden de gevonden uitdrukkingen voor $r = v_k : b_k$, RT_k, p_k en s dan ingewikkelder (zie v. L. I en II), en zal men — al naarmate gedeeltelijke (zeer geringe) associatie tot *dubbele*, dan wel tot *driedubbele* moleculen wordt aangenomen — waarbij de grootheid b *ten gevolge* dezer associatie verandert — o.a. vinden (l.c. I, p. 384 387; II, p. 445—448):

r	b'_k	$-v_k b''_k$	λ_1	λ_2	α_k
2.114	0.0534	0.295	1.004	1.007	0.977
2.102	0.0319	0.196	1.010	1.019	0.972

maar de waarden van λ_1 en λ_2 blijven in de onmiddellijke nabijheid van de eenheid: die van λ_1 gemiddeld 1,007, en die van λ_2 gemiddeld 1,013; d.w.z. ze zijn dan ongeveer 1% *boven* de eenheid, terwijl zij bij niet-inachtneming van associatie ongeveer 2% daar *beneden* blijven.

Voor b'_k en $-v_k b''_k$ vindt men echter bij aanname van associatie *geringere* waarden, n.l. gemiddeld 0,043 en 0,25, tegen 0,094 en 0,40 bij niet-inachtneming van associatie.

Zooals uit bovenstaande waarden van den bij RT_k optredenden factor α_k (resp. $= (1 + \beta_k) : 2$ of $(1 + 2\beta_k) : 3$) blijkt, is de associatie bij het kritische punt nog uiterst gering[1]); daar α_k gemiddeld $= 0{,}975$ is, zoo zijn er van de enkelvoudige moleculen gemiddeld slechts $2^1/_2$ % tot meervoudige samengevallen.

[1]) In hunne belangrijke en uitgebreide Verhandeling over de Toestandsvergelijking in de Encyklopädie der Math. Wiss. (12 Sept. 1912, p. 615—945) maken KAMERLINGH ONNES en KEESOM op p. 177 (pagineering van den overdruk in de „Comm.") de zeer juiste opmerking, dat men te ver gaat, elke afwijking van de ideale toestandsvergelijking aan associatie toe te schrijven. Wat mij betreft, ook ik heb mij vroeger, in de aldaar geciteerde TEYLER-verhandeling in dit opzicht te sterk uitgedrukt; uit het bovenstaande blijkt genoegzaam dat de eenvoudige aanname der veranderlijkheid van b met v deze afwijkingen (zie ook § 2) voldoende kan verklaren. Het blijft natuurlijk de vraag, *waarin* die veranderlijkheid van b haar oorsprong vindt: in een schijn- of een werkelijke verkleining van het volume der moleculen (v. D. WAALS) — of in een verandering van b *mede tengevolge* der associatie (v. L. I en II).

Bij deze gelegenheid zij even gememoreerd, in verband met de noot op p. 178 in het genoemde werk van KAMERLINGH ONNES en KEESOM, dat er volgens mijne beschouwingen in de nabijheid der kritische temperatuur wèl dubbele à driedubbele moleculen zouden aanwezig zijn — *maar slechts tot een uiterst gering bedrag*, n.l. ongeveer $2^1/_2$ %. (zie boven).

Ook blijft de waarde van r, n.l. gemiddeld 2,11, in de nabijheid van 2,1, de experimenteel daarvoor gevonden waarde.

Al deze waarden heb ik destijds berekend, niet uit die van s en r, maar uit die van s en f, nl. $s = 3{,}774$, $f = 7$.

Zooals men ziet: de aanname van mogelijke *associatie* brengt *geen wezenlijke verandering* in de waarden der *kritische* grootheden (bepaald door r, λ_1 en λ_2) — en kan dus bij de bepaling daarvan buiten beschouwing worden gelaten.

Nog een *Opmerking*. Wij hebben in het bovenstaande $v_k : b_k = r$ gesteld, en *niet* $v_k : b_g$ (v. D. W. l.c.). Immers in de uitdrukkingen voor de kritische grootheden komt *niet* b_g, maar b_k voor — en teneinde dus meer vastheid in de formules te verkrijgen, en onafhankelijk te blijven van de theoretisch en experimenteel eenigszins onhandelbare verhouding $b_g : b_k$, heb ik gemeend niet b_g, maar b_k in de formules te moeten invoeren (zie ook v. L., A., p. 924). [Volgens de associatietheorie, zie v. L. II, p. 446 en 448, is $b_g : b_k$ resp. $= 1{,}03$ of $= 1{,}015$, al naarmate men gedeeltelijke associatie (ten bedrage van gemiddeld slechts ongeveer $2^1/_2$ %, zie boven) tot dubbele dan wel tot driedubbele moleculen aanneemt].

Het stellen van $v_k : b_k = r$ heeft nog een tweede voordeel, nl. dit, dat thans de factoren λ_1 en λ_2 in de formules (3) en (4) voor RT_k en p_k *veel dichter bij de eenheid* zijn, dan bij invoering van b_g. Immers zoowel bij RT_k als bij p_k komt (ongerekend den factor $r - 1$) $r = v_k : b_k$ tot de *derde* macht voor, zoodat de afwijking der verhouding $b_g : b_k$ van de eenheid minstens *driemaal vergroot* op λ_1 en λ_2 kan overgaan. Is dus volgens VAN DER WAALS $b_g : b_k = 1{,}04$ à $1{,}05$, of volgens het bovenstaande $1{,}015$ à $1{,}03$,[1]) derhalve gemiddeld ongeveer 1,03, dan kunnen λ_1 en λ_2 bij aanname van $r' = v_k : b_g$, inplaats van $r = v_k : b_k$, ongeveer **10** % van de eenheid verschillen, en zullen de door VAN DER WAALS opgestelde betrekkingen tusschen r, s en f *slechts bij benadering* waar zijn, terwijl ze bij invoering van $r = v_k : b_k$ als *nagenoeg geheel exact* kunnen worden beschouwd.

---

[1]) Daar $rs = 8\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ is, zoo kan, als $r' = v_k : b_g$ experimenteel bekend is, $b_g : b_k$ worden bepaald uit

$$\frac{b_g}{b_k} = \frac{r}{r'} = \frac{rs}{r's} = 8\frac{\lambda_1}{\lambda_2} : r's.$$

Daar uit (6) — zie § 2 — volgt $\frac{r-1}{r} = \frac{s}{f}$ of $r\left(1 - \frac{s}{f}\right) = 1$, zoo is ook $r'\left(1 - \frac{s}{f}\right) = \frac{r'}{r} = \frac{b_k}{b_g}$, waaruit eveneens de verhouding $b_g : b_k$ kan worden bepaald. [Bij inachtneming van associatie komt bij s nog de factor ν_k].

2. *De grootheid f. Betrekkingen tusschen f, r en s.*

Wanneer nòch a, nòch b een functie van T is, dan volgt uit (1):

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \text{ of } = \frac{1}{T}\left(p + \frac{a}{v^2}\right),$$

en dus ook

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{RT}{p(v-b)}, \text{ of } = 1 + \frac{a}{pv^2}.$$

Bij het kritische punt is $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{coëx.} = \frac{dp}{dT}$, zoodat aldaar

$$f = \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)} = s\,\frac{v_k}{v_k - b_k}, \text{ of } = 1 + \frac{a}{p_k v_k^2}$$

is. Na substitutie van de waarde s uit (5), p_k uit (4), en van $v_k = rb_k$ wordt alzoo:

$$\underline{f = s\,\frac{r}{r-1} = \frac{8}{r-1}\,\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}, \text{ of } \underline{f - 1 = \frac{27}{r^2}\,\frac{1}{\lambda_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Vervangt men in de tweede betrekking volgens (5) $\frac{1}{r^2}$ door $\frac{s^2}{64}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^2$, dan is ook:

$$\underline{\frac{f-1}{s^2} = \frac{27}{64}\,\frac{\lambda_2}{\lambda_1^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Daar hierin r niet meer voorkomt, zoo had v. d. Waals recht te zeggen, dat deze door hem afgeleide betrekking, n. l. $\frac{f-1}{s^2} = \frac{27}{64}$, nagenoeg volkomen exact zou zijn, terwijl de beide andere, n.l. (5) en (6) met $r' = v_k : b_g$ slechts bij benadering waar zouden wezen. Maar, zoo als wij reeds boven opmerkten, wanneer niet r', maar $r = v_k : b_k$ wordt ingevoerd, zullen ook deze laatste betrekkingen met *denzelfden* graad van nauwkeurigheid gelden als (7).

Daar zonder inachtneming van associatie $\lambda_1 = 0{,}977$ en $\lambda_2 = 0{,}980$ is, terwijl met inachtneming daarvan gemiddeld $\lambda_1 = 1{,}007$, $\lambda_2 = 1{,}013$ is, zoo zal in (5) en (6) de verhouding $\lambda_1 : \lambda_2 = 1 - 0{,}003$ of $= 1 - 0{,}006$ zijn, d.w.z. deze zal gerust aan de eenheid gelijkgesteld mogen worden. Wat $\lambda_2 : \lambda_1^2$ betreft, zoo wordt hiervoor gevonden 1,026 of 1,001, zoodat deze verhouding bij aanname van associatie nòg sterker tot de eenheid nadert dan $\lambda_1 : \lambda_2$, maar zonder in achtneming daarvan toch niet meer dan 2 à 3% van de eenheid zal verschillen. Eindelijk zal $1 : \lambda_2$ in de tweede vergelijking (6) òf 2% boven, òf ongeveer 1% beneden de eenheid blijven.

Uit (5) vindt men met $s = 3.774$ voor r de waarde 2,11, terwijl

uit de tweede vergelijking (6) met $f = 7$ evenzeer de waarde 2,11 voortvloeit. Verder is $s^2 : (f-1) = 14{,}24 : 6 = 2{,}37$, terwijl ook $64 : 27 = 2{,}37$ is, zoodat met die waarden van s en f aan (7) nauwkeurig wordt voldaan.

Wat de eerste vergelijking (6) betreft, zoo dient er op te worden gelet, dat daarin bij inachtneming van associatie in het tweede lid nog een factor α_k verschijnt (doordat dan $f = \alpha_k RT_k : p_k(v_k - b_k)$ wordt). Dan wordt dus:

$$f = \alpha_k s \frac{r}{r-1} = \frac{8}{r-1} \alpha_k \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

waarin volgens het tabelletje in § 1 α_k gemiddeld 0,975 is. (zie ook v. L. A., p. 923).

Uit

$$f-1 = \frac{27}{r^2} \frac{1}{\lambda_2} \quad ; \quad \frac{f-1}{s^2} = \frac{27}{64} \frac{\lambda_2}{\lambda_1^2}$$

kan men r en s in $f-1$ uitdrukken, en vindt dan:

$$r = \frac{3}{\sqrt{\frac{f-1}{3} \lambda_2}} \quad ; \quad s = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{f-1}{3} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_2}}, \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

twee eveneens door v. D. Waals afgeleide betrekkingen — maar thans, met inachtneming der factoren λ_1 en λ_2, *geheel nauwkeurig.*

Met verwaarloozing van λ_1 en λ_2 vindt men hieruit benaderd, wanneer $f = 7$ is:

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} = 2{,}12 \quad ; \quad s = \frac{8}{3} \sqrt{2} = 3{,}77.$$

Dat hier de factor $\sqrt{2}$ een rol speelt, had ik reeds vroeger — zonder daarvan de oorzaak te kennen — vermoed. Zie o. a. de Vorlesungen über theoretische und physik. Chemie van v. 't Hoff, 3es Heft, p. 14, en het Vorwort, p. VI (1900). Ook drukte ik reeds in 1905 (Arch. Teyler) op geheel analoge wijze als later v. D. Waals eenige kritische grootheden in experimenteel bepaalbare grootheden uit — evenwel met uitsluiting van de grootheid f, daar de mogelijkheid dat b en vooral a temperatuurfuncties zouden kunnen zijn, door mij niet werd buitengesloten (Zie ook v. L. A, p. 924).

3. *Moeilijkheden en bezwaren.*

Tot zoover is er geen enkel bezwaar — en waren er geen andere karakteristieke kritische grootheden dan r, s en f — we zouden kunnen volstaan met b als functie van v te beschouwen, en te zoeken naar de oorzaak van die veranderlijkheid. De associatie (of schijn-

associatie) zou dan daarbij als gratuite toegift al dan niet aanvaard kunnen worden. Noodig is ze niet.

Maar de zaken staan helaas anders. Er is nl. nòg een karakteristieke grootheid, en wel de grootheid q, gegeven door

$$q = \frac{F-1}{F_k-1}\,\frac{\varepsilon}{d_1 d_2},$$

waarin $F = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, $F_k = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$, $\varepsilon = \frac{p}{p_k}$, $d_1 = \frac{v_k}{v_1}$, $d_2 = \frac{v_k}{v_2}$ is. Hierbij stelt p den coëxistentiedruk voor, v_1 en v_2 de specifieke volumina der coëxisteerende vloeistof- en dampphasen.

Ware nu alleen $b = f(v)$, dan zoude q bij alle temperaturen, en niet alleen bij de kritische temperatuur $= 1$ zijn. Maar aangezien gevonden is dat q van 1 tot ongeveer 1,4 toeneemt, wanneer de temperatuur daalt van T_k tot ongeveer $^1/_2 T_k$ (zie ook v. D. W., l.c. en v. L. B, p. 1238—1239) — zoo moet noodzakelijk òf a nog, buiten $1 : v^2$, een functie van v bevatten, òf a (of ook b) nog een (niet-liniaire) functie van T zijn.

Van der Waals meende nu hierin te kunnen voorzien door

$$a = a_0(1 - {}^1/_2 x)^2$$

te stellen, waarin x het relatieve aantal in schijn geassocieerde moleculen voorstelt. Daar nu x, behalve van T, in sterke mate van v zal afhangen, zoo is hier bij a een functie van v aangebracht. De temperatuurafhankelijkheid kan worden verwaarloosd, daar bij (schijn) associatie onder den invloed der molekulaire krachten de warmteontwikkeling $= 0$ kan worden gesteld (zie ook v. D. W. l.c. en v. L. I, p. 380; A, p. 923, regel 4 v. b.).

Maar afgezien nu van het m. i. onvoldoende gemotiveerde van bovenstaande betrekking, vooral wat den coëfficient $/_2$ (in het algemeen $= 1-k$) betreft — zal in het volgende worden aangetoond, dat *elke* functie $\theta = f(v)$ bij a/v^2 tot *tegenstrijdigheden* zal voeren, wanneer deze het sterke verval der grootheid q in de onmiddellijke nabijheid der kritische temperatuur zou moeten verklaren, terwijl tevens $f = 7$, $r = 2{,}1$ en $s = 3{,}8$ blijven. Het genoemde verval is bij T_k zóó sterk, dat $\left(\frac{dq}{dm}\right)_k = -7$ kan worden gesteld. ($m = T : T_k$; zie v. L. B, p. 1240 e. v.).

Wij stellen dus b.v. $a = a_k\theta$, waarin $\theta = f(v : v_k)$. De grootheid a zij dus door de een of andere oorzaak (b.v. schijnassociatie, zie boven) een functie van v — en derhalve bij coëxistentie van twee phasen ook *indirect* een functie van T.

De *directe* afhankelijkheid van T, die wij hierna zullen bespreken, wordt alsnog geheel buitengesloten.

Uit

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_k\theta}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

volgt nu, op geheel analoge wijze als boven in § 1 is afgeleid:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = -\frac{RT}{(v-b)^2}(1-b') - a_k\left(-\frac{2\theta}{v^3} + \frac{\theta'}{v_k v^2}\right) = 0$$

$$\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = \frac{2RT}{(v-b)^3}(1-b')^2 + \frac{RT}{(v-b)^2}b'' - a_k\left(\frac{6\theta}{v^4} - \frac{4\theta'}{v_k v^3} + \frac{\theta''}{v_k^2 v^2}\right) = 0$$

wanneer $\theta' = \frac{d\theta}{dn}$ en $\theta'' = \frac{d^2\theta}{dn^2}$ is. $(n = v : v_k)$.

Derhalve:

$$RT_k(1-b'_k) = \frac{2a_k(v_k-b_k)^2}{v_k^3}(\theta_k - {}^1/_2\theta'_k)$$

$$RT_k\left[2(1-b'_k)^2 + (v_k-b_k)b''_k\right] = \frac{6a_k(v_k-b_k)^2}{v_k^3}\left(\theta_k - {}^2/_3\theta'_k + {}^1/_6\theta''_k\right)$$

gevende door deeling:

$$3\frac{v_k-b_k}{v_k} = \frac{2(1-b'_k) + (v_k-b_k)\frac{b''_k}{1-b'_k}}{(1-{}^2/_3\theta'_k + {}^1/_6\theta''_k):(1-{}^1/_2\theta'_k)}$$

daar θ_k blijkbaar $= 1$ is.

Met $v_k : b_k = r$, $v_k b''_k : (1-b'_k) = \beta''_k$, $(1-{}^2/_3\theta'_k + {}^1/_6\theta''_k) : (1-{}^1/_2\theta'_k) = \omega$ wordt dus:

$$\frac{r-1}{r}(3\omega - \beta''_k) = 2(1-b'_k).$$

of

$$\frac{r-1}{r} = \frac{2}{3}\,\frac{1-b'_k}{\omega - \beta''_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

zoodat (2*a*) zich alleen daarin van (2) onderscheidt, dat thans in den noemer $\omega - {}^1/_3\beta''_k$ staat, in plaats van $1 - {}^1/_3\beta''_k$.

Voor RT_k en p_k wordt nu verder gevonden:

$$RT_k = \frac{a_k}{b_k}\cdot\frac{1}{r}\left(\frac{r-1}{r}\right)^2\frac{2(1-{}^1/_2\theta'_k)}{1-b'_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

$$p_k = \frac{a_k}{b_k^2}\cdot\frac{1}{r^2}\left[\frac{r-1}{r}\,\frac{2(1-{}^1/_2\theta'_k)}{1-b'_k} - 1\right], \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

terwijl s wordt:

$$s = \frac{\left(\frac{r-1}{r}\right)^2 \frac{2\,(1-{}^1/_2\theta'_k)}{1-b'_k}}{\frac{r-1}{r}\,\frac{2\,(1-{}^1/_2\theta'_k)}{1-b'_k}-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5a)$$

Hierbij treedt alzoo telkens bij $2:(1-b'_k)$ de factor $1-{}^1/_2\theta'_k$ op. Met $s=3{,}774$ en $r=2{,}11$ vindt men dus thans voor $2\,(1-{}^1/_2\theta'_k):(1-b'_k)$ de waarde 2,21, d. w. z. $(1-{}^1/_2\theta'_k):(1-b'_k)=1{,}105$. En aangezien b'_k een zeer geringe (positieve) waarde heeft, zoo zal noodzakelijk ook θ'_k een zeer geringe (waarschijnlijk negatieve) waarde hebben. Maar dan moet θ''_k een hooge positieve waarde, nl. ongeveer 2,7, bezitten, ten einde $\left(\frac{df}{dm}\right)_k = -7$ (zie boven) te doen worden, zooals wij thans zullen aantoonen.

Wij hebben nl. vroeger afgeleid (v. L. B, p. 1237, formule (4) en (5)):

$$\varphi = \frac{F-1}{F_k-1}\,\frac{\varepsilon_{coex.}}{d_1 d_2} = 1 + \lambda\,(1-m) + \ldots$$

waarin

$$\lambda = (\alpha^2 - 2\beta) - \frac{F''_k}{F_k-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hierin stelt F''_k voor $\left(\frac{d^2\varepsilon_{coex.}}{dm^2}\right)_k$, terwijl α en β de eerste coëfficienten zijn der reeksontwikkeling

$$\left.\begin{aligned} d_1 &= 1 + \alpha\sqrt{1-m} + \beta\,(1-m) + \ldots \\ d_2 &= 1 - \alpha\sqrt{1-m} + \beta\,(1-m) - \ldots \end{aligned}\right\}$$

gegeven door (zie p. 1232 en 1234 l. c.)

$$\alpha = \sqrt{\frac{6\varepsilon''_{v,t}}{\varepsilon'''_{v^3}}}\;;\quad \beta = \alpha^2 - \frac{\varepsilon'''_{v^2,t} - {}^1/_{10}\alpha^2\varepsilon''''_{v^4}}{\varepsilon'''_{v^3}}.$$

Hierin staat $\varepsilon''_{v,t}$ voor $\left(\frac{d^2\varepsilon}{dn\,.\,dm}\right)_k$, $\varepsilon'''_{v^2,t}$ voor $\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^2\,.\,dm}\right)_k$, ε'''_{v^3} voor $\left(\frac{d^3\varepsilon}{dn^3}\right)_k$, en ε''''_{v^4} voor $\left(\frac{d^4\varepsilon}{dn^4}\right)_k$. De grootheden ε, m en n zijn resp. de gereduceerde druk, temperatuur en volume.

Voor λ kan nu ook geschreven worden, met inachtneming der waarde van F''_k, nl. (zie p. 1236 en 1243 l.c.) $F''_k = \varepsilon''_{t^2} - (\alpha^2-\beta)\,\varepsilon''_{v,t} - {}^1/_6\alpha^2\varepsilon'''_{v^2,t}$:

$$\lambda = \frac{-\varepsilon''_{t^2} + \alpha^2\left[(f-1) + \varepsilon''_{v,t} + {}^1/_6\varepsilon'''_{v^2,t}\right] - \beta\left[2\,(f-1) + \varepsilon''_{v,t}\right]}{f-1}, \quad . \quad (9a)$$

waarin $\varepsilon''_{t^2} = \left(\frac{d^2\varepsilon}{dm^2}\right)_k$ is, d. w. z. bij $n(v)$ konstant. (ε dus *niet* de gereduceerde *coëxistentie*druk). Voor F_k is f geschreven (zie § 2).

Voor deze grootheid λ nu, wordt — daar $\lambda = -\left(\frac{df}{dm}\right)_k$ is — de waarde 7 gevonden (minstens 6,8, l. c. p. 1240).

Berekenen wij dus met behulp van (1*a*) de verschillende differentiaalquotienten van ε naar m en n. Men vindt:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b} = \frac{1}{T}\left(p + \frac{a_k\theta}{v^2}\right); \quad \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0$$

$$\frac{d^2p}{dvdT} = \frac{1}{T}\left[\frac{dp}{dv} + a_k\left(-\frac{2\theta}{v^3} + \frac{\theta'}{v_k v^2}\right)\right]$$

$$\frac{d^3p}{dv^2dT} = \frac{1}{T}\left[\frac{d^2p}{dv^2} + a_k\left(\frac{6\theta}{v^4} - \frac{4\theta'}{v_k v^3} + \frac{\theta''}{v^2_k v^2}\right)\right].$$

Bij T is derhalve $\left(\theta_k = 1, \quad \frac{dp}{dT} = 0, \quad \frac{d^2p}{dT^2} = 0\right)$:

$$f = \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = 1 + \frac{a_k}{p_k v^2_k}; \qquad \varepsilon''_{t^2} = 0$$

$$\varepsilon''_{v,t} = \frac{v_k T_k}{p_k}\left(\frac{d^2p}{dvdT}\right)_k = \frac{a_k}{p_k v^2_k}(-2+\theta'_k)$$

$$\varepsilon'''_{v^2,t} = \frac{v^2_k T_k}{p_k}\left(\frac{d^3p}{dv^2dT}\right)_k = \frac{a_k}{p_k v^2_k}(6-4\theta'_k+\theta''_k).$$

Voor λ wordt dus gevonden:

$$\lambda = \alpha^2\left[1 + (-2 + \theta'_k) + \tfrac{1}{2}(6 - 4\theta'_k + \theta''_k)\right] - \beta\left[2 + (-2 + \theta'_k)\right].$$

d. w. z.

$$\lambda = \alpha^2(\tfrac{1}{2}\theta'_k + \tfrac{1}{2}\theta''_k) + \beta\theta'_k.$$

Daar nu experimenteel gevonden is (zie ook v. L. B, p. 1240), ongeveer:

$$\alpha^2 = 15; \qquad \beta = 0{,}9; \qquad \lambda = 6{,}8,$$

zoo wordt

$$4{,}1\,\theta'_k + 2{,}5\,\theta''_k = 6{,}8.$$

Is derhalve θ'_k zeer gering — hetgeen volgens (5*a*) (zie boven) onvermijdelijk is — zoo zal dus *noodzakelijk* θ''_k in de nabijheid van 2,7 moeten liggen (met $\theta'_k = -0{,}1$ zou θ''_k zelfs 2,9 worden). De waarde **2,7** kunnen wij dus wel als de *laagste* beschouwen, noodig om $\lambda = 6{,}8$ te maken, aangezien θ'_k wel altijd een — zij het ook zeer geringe — *negatiere* waarde zal bezitten (zie boven).

Dit nu vastgesteld zijnde — en aan het bovenstaande is niet te

ontkomen, wanneer men voor de toestandsvergelijking den vorm (1*a* aanneemt met b en a als functies van v — zoo is het gemakkelijk in te zien dat de gevonden uitkomst tot een *geheel onmogelijke* uitkomst voor b''_k leidt, opdat ook het kritisch volume, etc. de gewenschte experimenteele waarde bekome.

Immers uit (2*a*), nl.

$$\frac{r-1}{r} = \frac{2}{3}\,\frac{1-b'_k}{\omega - {}^1/_3\, b''_k},$$

zal nu met $r = 2{,}1$ en b'_k klein, bv. $= 0{,}04$, volgen — aangezien de waarde van

$$\omega = (1 - {}^2/_3 b'_k + {}^1/_6 b''_k) : (1 - {}^1/_2 b'_k)$$

ongeveer $= 1 + {}^1/_6 \times 2{,}7 = 1{,}45$ zal bedragen:

$$b''_k = 0{,}69, \text{ d. w. z. } v_k b''_k = 0{,}66.$$

In plaats dus een *negatieve* waarde te vinden, die al naar de verschillende aannamen varieert van $-0{,}40$ tot $-0{,}20$ ($-0{,}40$ zonder inachtneming van associatie), vinden wij nu voor $v_k b''_k$ een onmogelijk groote positieve waarde.

En daar wel niemand het hieruit voortvloeiend fantastisch verloop van de grootheid b mogelijk zal achten, zoo is hiermede veroordeeld *elke* poging om door toevoeging van een factor $\theta = f(v)$ naast a/v^2 — derhalve ook van den VAN DER WAALS'schen factor $(1 - {}^1/_2\, x)^2$, waarin x een functie van v is — den gang van de karakteristieke grootheid φ in de nabijheid van T_k te verklaren, waar $\frac{d\varphi}{dm} = -7$ is, terwijl *tegelijkertijd* de gewone kritische grootheden hunne bekende experimenteele waarden moeten behouden.

Er blijft dus bij dezen stand van zaken niets anders over, dan een *directe* afhankelijkheid aan te nemen van de grootheden a of b van de *temperatuur*.

4. *De grootheden a of b zijn functies van de temperatuur.* Wanneer a of b temperatuurfuncties zijn, zoo blijven uit den aard der zaak alle in § 1 afgeleide betrekkingen bij het kritisch punt onveranderd, daar bij de afleiding daarvan slechts naar v werd gedifferentieerd bij T konstant.

Maar de § 2 afgeleide waarde voor f zal in het algemeen een verandering ondergaan.

a. Wanneer $\mathbf{a}$ een temperatuurfuntie is, zoo kan men stellen $a = a_k \tau$, waarin $\tau = f\left(\frac{T}{T_k}\right)$ is. Uit

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_k \tau}{v^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1b)$$

volgt dan, wanneer door τ' wordt voorgesteld $\frac{d\tau}{dm}$ $(m = T : T_k)$:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a_k \tau'}{T_k v^2}, \text{ of } = \frac{1}{T}\left(p + \frac{a_k \tau}{v^2}\right) - \frac{a_k \tau'}{T_k v^2}.$$

Derhalve is ook:

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{RT}{p(v-b)} - \frac{T a_k \tau'}{p T_k v^2}, \text{ of } = 1 + \frac{a_k(\tau - m\tau')}{pv^2},$$

of, omdat blijkbaar $\tau_k = 1$ is:

$$f = \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)} - \frac{a_k \tau'_k}{p_k v^2_k}, \text{ of } = 1 + \frac{a_k(1-\tau'_k)}{p_k v^2_k}.$$

Dit wordt, na substitutie der waarden van s uit (5), p_k uit (4) en $v_k : b_k = r$:

$$f = s\frac{r}{r-1} - \frac{27}{r^2}\frac{1}{\lambda_2}\tau'_k, \text{ of } = 1 + \frac{27}{r^2}\frac{1}{\lambda_2}(1-\tau'_k), \quad . \quad . \quad (6a)$$

waarin volgens (5) voor $s\frac{r}{r-1}$ ook kan geschreven worden $\frac{8}{r-1}\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$.

Aangezien nu met $s = 2{,}77$, $r = 2{,}1$ de waarde van $s\frac{r}{r-1}$ of van $\frac{8}{r-1}\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ reeds 7 bedraagt; en ook $1 + \frac{27}{r^2}\frac{1}{\lambda_2} = 7$ wordt — zoo volgt hieruit noodzakelijk, dat de waarde van τ'_k òf (nagenoeg) $= 0$, òf *uiterst gering* moet wezen [1]).

Hierdoor zullen ook de vroegere formules (6), (7) en (8) onveranderd gehandhaafd kunnen worden.

Berekenen wij thans de waarde van de karakteristieke functie q, of liever van de grootheid $\lambda = -\left(\frac{dq}{dm}\right)_k$.

Nu hebben wij in een voorgaande Verhandeling bewezen (zie v. L. B, p. 1243—1244), dat wanneer alleen a een functie van T is, de coëfficienten van a^2 en β in de uitdrukking (9a) voor λ beide $= 0$ werden, en men dus alleen overhoudt:

[1]) Wij herinneren er hier even aan, dat een dertigtal jaren geleden, toen r nog $= 3$ was, uit $f = 1 + \frac{27}{r^2}(1-\tau'_k) = 1 + 3(1-\tau'_k)$ voor τ'_k de waarde -1 moest worden aangenomen om $f = 7$ te maken. Hieraan voldeed de functie $\tau = 1 : m$ van CLAUSIUS, en ook de betere $\tau = e^{1-m}$ van VAN DER WAALS.

$$\lambda = -\frac{\varepsilon''_{t^2}}{f-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9b)$$

Hierin wordt voor ε''_{t^2} experimenteel de waarde — 40,8 gevonden [1]), zoodat λ met $f = 7$ de waarde $40{,}8 : 6 = 6{,}8$ aanneemt. [De oorspronkelijke vergelijking (9) geeft met de experimenteele waarde 39,6 voor F'_k, en met $\alpha^2 = 15{,}2$, $\beta = 0{,}9$ natuurlijk eveneens $\lambda = 13{,}4 - 6{,}6 = 6{,}8$]. Deze waarde is geheel in overeenstemming met het verloop der waarde van q in de onmiddellijke nabijheid van T_k (l.c. p. 1238—1240), waaruit zelfs een nog iets hoogere waarde zou voortvloeien.

Berekenen wij thans de waarde van ε''_{t^2} in de onderstelling dat a een functie van T is. Uit de boven gevonden waarde voor $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$, nl. $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a_k\,\tau'}{T_k\,v^2}$, volgt onmiddellijk $\left(\tau'' = \frac{d^2\tau}{dm^2} = \frac{d\tau'}{dm}\right)$:

$$\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = -\frac{a_k\,\tau''}{T_k^2 v^2},$$

derhalve

$$\varepsilon''_{t^2} = \left(\frac{d^2\varepsilon}{dm^2}\right)_k = \frac{T_k^2}{p_k}\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_k = -\frac{a_k\,\tau''_k}{p_k\,v_k^2},$$

zoodat wij vinden:

$$\lambda = \frac{a_k\,\tau''_k}{p_k\,v_k^2} : \frac{a_k(1-\tau'_k)}{p_k\,v_k^2} = \frac{\tau''_k}{1-\tau'_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9c)$$

wanneer wij voor $f-1$ de reeds boven gevonden waarde substitueeren.

Nu is $\tau'_k = 0$ te stellen (zie boven), zoodat wij met $\lambda = 6{,}8$ zullen moeten hebben (zie ook p. 1245 l.c.):

$$\underline{\tau''_k = 6{,}8.}$$

Wanneer dus — ter verklaring van den gang van q bij T_k—

---

[1]) Reeds het feit, dat men voor ε''_{t^2}, d. w. z. $\left(\frac{d^2\varepsilon}{dm^2}\right)_k$ bij v konstant, een zoo hooge (negatieve) waarde vindt, is een bewijs dat a (of b) een temperatuurfunctie *moet* zijn. Substitueert men in de boven opgeschreven uitdrukking voor F'_k, nl. $F'_k = \left(\frac{d^2\varepsilon_{coëx.}}{dm^2}\right) = \varepsilon''_{t^2} - (\alpha^2-\beta)\,\varepsilon''_{v,t} - {}^1/_6\,\alpha^2\varepsilon'''_{v^2,t}$, voor F'_k, $\varepsilon''_{v,t}$ en $\varepsilon'''_{v^2,t}$ resp. de experimenteel gevonden waarden 39,6, —11,4 en 29,6 (l.c. p. 1239 en 1241), zoo vindt men nl. met $\alpha^2 = 15$, $\beta = 0{,}9$ voor ε''_{t^2} de waarde $39{,}6 + 14{,}1\,.\,(-11{,}4) + 2{,}5\,.\,29{,}6 = 39{,}6 - 160{,}7 + 74{,}0 = -47$. Verhoogt men de waarden —11,4 en 29,6 om de op p. 1242—1244 opgegeven redenen tot resp. —12 en 36, dan vindt men voor ε''_{t^2} de boven opgegeven waarde —40,8. In elk geval is deze waarde dus ver van 0 verwijderd, en derhalve a (of b) *zeker* een temperatuurfunctie.

$a = a_k \tau$ wordt gesteld, waarin $\tau = f(m)$ is, zoo moet τ aan de beide voorwaarden voldoen: $\tau'_k = 0\,(\pm)$ en $\tau''_k = 7$.

β). Wordt b ondersteld een functie van de temperatuur te zijn, zoo zou uit

$$p = \frac{RT}{v - b_k \tau} - \frac{a}{v^2}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1c)$$

waarin τ dus zoowel een functie van v als van T is, volgen:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v - b_k \tau} + \frac{RT}{(v - b_k \tau)^2} \frac{b_k \tau'}{T_k} = \frac{R}{v - b_k \tau}\left[1 + \frac{m\, b_k \tau'}{v - b_k \tau}\right],$$

wanneer $\tau' = \frac{d\tau}{dm}$ is bij v konstant.

Derhalve is

$$f = \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)}\left(1 + \frac{b_k \tau'_k}{v_k - b_k}\right), \quad . \quad . \quad . \quad (6b)$$

daar bij T_k de waarde van τ blijkbaar weder $= 1$ is. En aangezien nu wederom de factor $RT_k : p_k(v_k - b_k) = s \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1}$ reeds $f = 7$ levert, zoo moet ook thans τ'_k òf (nagenoeg) $= 0$ [1]), òf *uiterst gering* zijn, zoodat ook in dit geval de formules (6), (7) en (8) onveranderd gehandhaafd kunnen worden.

En wijl bij $\tau'_k = 0$ ook nu weder de formule (9b) geldt, nl. $\lambda = -\varepsilon''_{t^2} : (f - 1)$, daar de coëfficienten van α^2 en β in (9a) $= 0$ zullen zijn (zie boven bij α), zoo bepalen wij wederom slechts ε''_{t^2}.

Wij vinden:

$$\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = \frac{2R}{(v - b_k \tau)^2} \frac{b_k \tau'}{T_k} + \frac{2RT}{(v - b_k \tau)^2}\left(\frac{b_k \tau'}{T_k}\right)^2 + \frac{RT}{(v - b_k \tau)^2} \frac{b_k \tau''}{T_k^2},$$

derhalve, wanneer $\tau'_k = 0$ wordt gesteld:

$$\varepsilon''_{t^2} = \frac{T_k^2}{p_k}\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_k = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)^3} b_k \tau''_k = f \cdot \frac{b_k}{v_k - b_k} \tau''_k,$$

met inachtneming der waarde van f volgens (6b) — hierin $\tau'_k = 0$ gesteld.

[1]) Het is natuurlijk onmogelijk dat τ'_k absoluut $= 0$ is, want dan zou in de reeks temperaturen tusschen $T = \infty$ en $T = 0$ de kritische temperatuur een uitzonderingsbeteekenis hebben, die haar niet toekomt. Wel kan er bij grootheden, die alleen beteekenis hebben in het *heterogene* gebied, waar vloeistof en damp coëxisteeren, sprake zijn van een factor $1 - m$ in de nabijheid van T_k, welke factor bij $T_k\,(m = 1) = 0$ zou worden — maar nimmer bij grootheden als a en b, waarvoor de kritische temperatuur een temperatuur is als alle anderen. τ'_k kan dus alleen *uiterst gering* zijn.

Voor λ vinden wij dus:

$$\lambda = -\frac{f}{f-1}\frac{\tau''_k}{r-1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (9d)$$

waarin $\tau'' = \frac{d^2\tau}{dm^2}$ is bij v konstant. Wij herinneren er aan, dat bij aanname van $a = a_k\tau$ gevonden werd (formule (9c)) $\lambda = \tau''_k$.

Nu is $f:(f-1)(r-1) = 7:6 \times 1{,}11 = 1{,}05$, zoodat thans

$$\underline{\tau''_k} = -6{,}8 : 1{,}05 = \underline{-6{,}5}$$

moet wezen.

Hetzij men dus a als temperatuursfunctie aanneemt, dan wel b — in beide gevallen zal men vinden $\tau'_k = 0$, en τ''_k niet ver van 7, resp. — 7 verwijderd.

En wat de afhankelijkheid van de grootheid b van v betreft, zoo zal b'_k hoogstens 0,1 zijn, $v_k b''_k$ hoogstens — 0,4 (zie § 1).

Naast a/v^2 *kan* geen functie van v meer voorkomen, die in staat zou zijn tegelijk den gang der grootheid q bij T_k, èn de bekende waarden der kritische grootheden te verklaren. Dus ook niet de v. d. Waals'sche factor $(1 - \frac{1}{2}x)^2$, waarin x een functie van v is. (zie § 3).

Dit zijn alzoo de onvermijdelijke conclusies, waartoe het onderzoek der voorgaande paragrafen ons heeft geleid.

5. *De gereduceerde toestandsvergelijking.* Reeds in vroegere Verhandelingen (v. L. III, p. 613—614, IV, p. 785) heb ik van den gereduceerden vorm der toestandsvergelijking gebruik gemaakt, wanneer tengevolge van associatie $b = f(v)$ werd aangenomen. Van der Waals heeft echter (zie speciaal v. d. W. II) de gereduceerde toestandsvergelijking in een zoodanigen vorm gebracht, dat de Wet der overeenstemmende toestanden in vernieuwde gedaante naar voren werd gebracht. Daartoe was slechts noodig, het vroegere gereduceerde volume (uitgedrukt in v_k) te deelen door $\frac{3}{r} = \sqrt{\frac{f-1}{3}}$.

(De verhouding $b_k : b_0$ of $b_g : b_0$ blijve voorloopig buiten beschouwing; wij willen daarop in een slotverhandeling nog terugkomen).

De uitkomsten van v. d. Waals zijn uit den aard der zaak eenigszins benaderd; vooreerst wijl de factoren λ_1 en λ_2 verwaarloosd zijn, en ten tweede omdat niet $r = v_k : b_k$, maar wederom $r' = v_k : b_g$ werd ingevoerd.

Alle benadering valt nu weg, en we verkrijgen — ook langs eenvoudiger weg — de door v. d. Waals gevonden resultaten in volkomen exacte formuleering, wanneer p, T en v *niet* worden uitge-

drukt in de *werkelijke* kritische grootheden p_k, T_k en v_k — maar in de *ideale*, d.w.z. die welke zouden gelden bij de ideale toestandsvergelijking met a en b konstant. Noemen we die laatste grootheden p'_k, T'_k en v'_k, dan is dus

$$RT_k = \frac{8}{27}\lambda_1 \frac{a}{b_k} \quad ; \quad p_k = \frac{1}{27}\lambda_2 \frac{a}{b_k^2} \quad ; \quad v_k = rb_k$$

$$RT'_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k} \quad ; \quad p'_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} \quad ; \quad v'_k = 3b_k.$$

Alsdan volgt uit

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

de vergelijking

$$\left(\varepsilon' p'_k + \frac{a}{n'^2 v'^2_k}\right)(n' v'_k - \beta' v'_k) = m' RT'_k.$$

wanneer ε', n', b' en m' resp. voorstellen $p : p'_k$, $v : v'_k$, $b' : v'_k$, $T : T'_k$, evenals vroeger door ε, n, β en m werd voorgesteld $p : p_k$, $v : v_k$, $b : v_k$, $T : T_k$.

Na substitutie der boven neergeschreven waarden van RT'_k, p'_k en v'_k wordt dus als vroeger:

$$\left(\varepsilon' \cdot \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} + \frac{a}{n'^2 \cdot 9b_k^2}\right)(n' \cdot 3b_k - \beta' \cdot 3b_k) = m' \cdot \frac{8}{27}\frac{a}{b_k},$$

d.w.z.

$$\left(\varepsilon' + \frac{3}{n'^2}\right)(n' - \beta') = \frac{8}{3} m' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Hadden wij alles uitgedrukt in de *werkelijke* RT_k, p_k en v_k, dan zou er gekomen zijn:

$$\left(\varepsilon \lambda_2 + \frac{27 : r^2}{n^2}\right)(n - \beta) = \frac{8}{r} \lambda_1 m,$$

of ook

$$\left(\varepsilon + \frac{27 : \lambda_2 r^2}{n^2}\right)(n - \beta) = \frac{8}{r}\frac{\lambda_1}{\lambda_2} m = sm, \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

waarin $\beta = b : v_k = b : rb_k$ is.

De nieuwe gereduceerde grootheden ε, m, n en β der vergelijking (10) staan derhalve tot de oorspronkelijke in de volgende eenvoudige betrekkingen:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon' &= \lambda_2 \varepsilon = \varepsilon \times (p_k : p'_k) \\ m' &= \lambda_1 m = m \times (T_k : T'_k) \\ n' &= {}^1/_3 r.n = n \times (v_k : v'_k) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Substitutie van (11) in (10*a*) voert natuurlijk onmiddellijk tot (10), en omgekeerd.

Bij VAN DER WAALS nu is $\varepsilon' = \varepsilon$, $m' = m$ gebleven, en daarom zal zijn nieuwe gereduceerde toestandsvergelijking in dit opzicht dan ook slechts bij benadering gelden, al is het verschil uiterst gering. Maar aangezien V. D. WAALS niet stelt $n' = {}^2/_3 r \,.\, n$ (of $n' = n : {}^3/_r$), doch $n' = n : {}^3/_{r'}$, waarin r' niet $v_k : b_k$, maar $v_k : b_g$ voorstelt, terwijl b_g en b_k 4 à $5\,^0/_0$ kunnen verschillen, zoo zal ten opzichte der grootheid $n : {}^3/_{r'}$ het verschil met de gereduceerde toestandsvergelijking (10) — waarin het specifieke [belichaamd in de grootheid r (λ_1 en λ_2 buiten beschouwing gelaten), welke grootheid r voor verschillende klassen van lichamen verschillend kan zijn] geheel is weggevallen — veel grooter zijn.

Zijn a of b nog temperatuurfuncties, dan zal in (10) de term $3 : n'^2$ blijkbaar moeten vervangen worden door $3f(m') : n'^2$, of β' door $\beta' f(m')$.

Daar volgens (6) $\lambda_2(f-1) : 3 = 9 : r^2$ is, zoo is ook

$$\frac{3}{r} = \sqrt{\lambda_2 \frac{f-1}{3}},$$

en kunnen wij dus ook in plaats van $n' = n : {}^3/_r$ schrijven:

$$n' = n : \sqrt{\lambda_2 \frac{f-1}{3}}.$$

thans volkomen nauwkeurig.

In een volgende (slot) verhandeling zal nog het een en ander aangaande de temperatuursafhankelijkheid van a of b worden opgemerkt, en zullen eenige algemeene beschouwingen aangaande den aard der functie $b = f(v)$ worden gegeven.

Fontanivent sur Clarens, Maart 1913.

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt eene mededeeling aan van den Heer E. HEKMA: „*Over fibrine in gel- en soltoestand. Tevens bijdrage tot de kennis van het bloedstollings-vraagstuk.*"

(Mede aangeboden door den Heer PEKELHARING.)

De bloedstolling berust, zooals men weet, op den overgang van een, in het stroomende bloed voorkomende, stolbare eiwitstof, het fibrinogeen, in een vaste stof, de fibrine.

De fibrine vormt draden, vezeltjes, die een netwerk kunnen vormen, hetwelk de vormelementen van het bloed kan insluiten. Zoodoende wordt bij de stolling van het uit een wond vloeiende bloed

een prop gevormd, welke de wond kan afsluiten; terwijl, wanneer men het uit een geopend bloedvat spuitend bloed, bijv. in een glas, aan zich zelf overlaat, het fibrinenetwerk met de daarin besloten vormelementen den z.g. bloedkoek vormt. Wordt evenwel het uit een geopend bloedvat stroomende bloed niet rustig aan zich zelf overgelaten, maar geklopt, dan gaat het fibrinogeen over in fibrine in den vorm van een compacte, witte, vezel- of draadenmassa. Deze fibrine is evenwel niet als zuivere fibrine, in den zin van het gestolde substraat van het bloedfibrinogeen, te beschouwen. Want behalve het laatstgenoemde hoofdbestanddeel gaan in de fibrine tevens bloedplaatjes, alsmede roode bloedcellen en leucocyten of resten daarvan, over, om van andere stoffen niet te spreken.

Bij de bestudeering van het vraagstuk omtrent het wezen der bloedstolling, resp. der fibrinevorming, heeft men in hoofdzaak met 2 vragen te doen. In de eerste plaats met de vraag: welke betrekking er bestaat tusschen fibrinogeen en fibrine en in de tweede plaats met de vraag: door welke factoren het fibrinogeen in fibrine wordt overgevoerd.

Omtrent de eerste vraag verkeerde men tot nog toe vrijwel geheel in het duister, terwijl de tweede aanleiding heeft gegeven tot zeer vele onderzoekingen, welke als gevolg hebben gehad het opstellen van een aantal, meer of minder van elkaar afwijkende, theorien, zonder dat men tot een algemeen aangenomen theorie, laat staan tot een afdoende oplossing van het vraagstuk is gekomen. De laatstgenoemde omstandigheid houdt uit den aard der zaak verband met de eerstgenoemde. Immers zoolang de kennis van den aard der betrekking tusschen fibrinogeen en fibrine, de grondslag om zoo te zeggen van het vraagstuk omtrent het wezen der bloedstolling, ontbrak, was een definitieve oplossing van dit vraagstuk wel nauwelijks te verwachten.

Waar nu, naar ik meen, bij mijne onderzoekingen omtrent dit onderwerp, de aard der betrekking tusschen fibrinogeen en fibrine aan den dag is getreden, daar moge het mij vergund zijn van de onderzoekingen, welke tot dit resultaat hebben geleid, hier een beknopt verslag te geven.

Vooraf zij opgemerkt dat het oorspronkelijk geenszins mijn bedoeling was mij met onderzoekingen in deze richting bezig te houden. Het waren veeleer enkele waarnemingen, gedaan in den loop van proefnemingen met een ander doel endernomen, welke mij aanleiding gaven tot onderzoekingen omtrent fibrine, met het oog op het vraagstuk der bloedstolling. Ik had o.a. opgemerkt dat door toevoeging

van een zuur aan een oplossing van fibrine in zeer verdund natronloog, een neerslag ontstond, hetwelk, eenigen tijd aan zich zelf overgelaten zijnde, in een dradenvormig stolsel bleek te zijn overgegaan. Deze waarneming, die mij begrijpelijkerwijze zeer frappeerde, werd gedaan eerst met phosphorzuur vervolgens ook met andere zuren [1]).

Toen vervolgens meer nauwkeurig werd nagegaan onder welke voorwaarden van proefneming stolling in fibrine-natronloog-oplossingen, onder den invloed van zuurtoevoeging (als voorbeeld moge zoutzuur worden genomen) optrad bleek:

1°. dat door druppelsgewijze toevoeging van zoutzuur van tamelijk sterke concentratie aan een fibrinenatronloog-oplossing een zuur reageerend stolsel in alkalisch medium kon verkregen worden, welk stolsel evenwel bij omschudden weer tot verdwijning te brengen en hetwelk opnieuw te voorschijn te roepen was door toevoeging van meer zoutzuur, zoolang de reactie van de vloeistof nog duidelijk alkalisch reageerde.

2°. Dat door toevoeging van zóóveel zoutzuur, hetzij langzamerhand, of ineens, dat de reactie der vloeistof om en bij neutraal was, een blijvend stolsel werd verkregen.

3°. Dat eveneens een blijvend stolsel werd verkregen door toevoeging van zooveel zoutzuur dat de reactie van het medium sterk zuur was.

4°. Dat door toevoeging van zooveel zoutzuur dat de reactie van het medium zwak maar duidelijk zuur was, een te voren bij neutrale reactie gevormd stolsel weer oploste.

5°. Dat het onder 1—4 genoemde stolsel bestond uit een net- of sponswerk van draden.

Uit deze proeven mocht worden geconcludeerd dat in een oplossing van gewone fibrine in zeer verdund natronloog een stof aanwezig was, die door toevoeging van zoutzuur kon worden uitgevlokt in den vorm van een praecipitaat, terwijl de uitgevlokte stof de eigenschap bleek te bezitten om *a.* bij alkalische, *b.* bij neutrale en *c.* bij flink zure reactie van het medium, te gaan agglutineeren in dradenvorm, welke draden op hunne beurt een net- of sponswerk,

[1]) De fibrine-natronloog-oplossing was verkregen door gewone fibrine te brengen in zeer verdund natriumhydroxyde-oplossing (bijv. 0.3 %). De fibrine zwelt daarin sterk op, terwijl de gezwollen massa na meerdere dagen gaat vervloeien, om ten slotte een dun vloeibare oplossing te vormen. Een dergelijke oplossing werd na filtratie, voor de proeven gebruikt.

een echt stolsel, vormden, welk stolsel oplosbaar bleek te zijn in zeer verdund natronloog en in zeer verdund zuur.

Nader bleek dat het evengenoemde stolsel, bij neutrale reactie ontstaan, niet alleen weer oplostc in een verdunde natronloog-oplossing maar tevens dat in deze oplossing opnieuw een stolsel kon worden verkregen door neutralisatie dezer oplossing en eveneens bij flink zure reactie. En omgekeerd kon, wanneer het stolsel in zeer verdund zuur werd opgelost, uit deze oplossing door neutralisatie met natronloog eveneens een stolsel worden verkregen.

Derhalve hadden wij te doen met een stollende stof, van fibrine afkomstig, welke uit een sol- in geltoestand kon worden overgevoerd en omgekeerd.

Nu kwam uit den aard der zaak de vraag aan de orde welke merkwaardige stof men hier voor zich kon hebben.

Zou moeten worden aangenomen dat de fibrine bij hare oplossing in natronloog ontleding had ondergaan, onder vorming van een tot nu toe onbekende stolbare stof, hetzij dan dat deze stof afkomstig zou zijn van de fibrine als zoodanig, hetzij van een harer nevenbestanddeelen als daar zijn: bloedplaatjes, roode en witte bloedcellen?

Of wel zou het mogelijk kunnen zijn, dat bij de oplossing van de fibrine in natronloog de fibrine als zoodanig *niet* ontleed was geworden, maar in colloidale oplossing was overgegaan, dat wij hier derhalve te doen zouden kunnen hebben met fibrine in soltoestand, met een alkali-hydro-sol der fibrine, uit welken toestand zij door zuurwerking, hetzij dan met of zonder de medewerking van een eventueel in de fibrine aanwezig fibrine-ferment, opnieuw in geltoestand zou kunnen worden overgevoerd?

De laatstgenoemde mogelijkheid aanvaardde ik begrijpelijkerwijze slechts schoorvoetend. Immers zij was in de eerste plaats in volkomen tegenspraak met de vrij algemeen gangbare meening dat de fibrine als een irreversibel gel moet worden beschouwd. En in de tweede plaats scheen het vreemd dat de fibrine-stolling zou kunnen plaats hebben zoowel in flink zuur, als neutraal en alkalisch medium.

Intusschen waren de nieuwe vragen, waarvoor ik op zoo onverwachte wijze was komen te staan, zeer zeker alle aandacht waard. Niet alleen van een algemeen biologisch, resp. colloid-chemisch standpunt, maar tevens omdat het duidelijk was dat de oplossing dezer vragen wellicht nieuwe gezichtspunten zou kunnen opleveren voor het zoo belangrijke vraagstuk omtrent het wezen der bloedstolling en wellicht ook dat der thrombenvorming.

De genoemde vragen werden derhalve aan een nader onderzoek onderworpen.

Bij dat onderzoek diende in de eerste plaats nagegaan te worden van welk bestanddeel der fibrine de stollende stof afkomstig zou zijn, hetzij van de fibrine in engeren zin, zooals ik begon te vermoeden, hetzij van een der nevenbestanddeelen.

Dienovereenkomstig werd nu vervolgens geexperimenteerd met *zuivere fibrine*, vrij van vormbestanddeelen. Deze zuivere fibrine werd verkregen uit bloedplasma, dat vloeibaar werd gehouden door het bloed op te vangen in een gelijk deel fluornatriumoplossing van 1—2 %, of wel in citraat-keukenzoutoplossing.

Het op de genoemde wijze vloeibaar gehouden bloed, van rund of paard afkomstig, werd zoolang gecentrifugeerd, totdat de bovenstaande vloeistof helder was geworden, waarbij dan de roode en witte bloedcellen benevens de bloedplaatjes gesedimenteerd werden.

De bovenstaande heldere vloeistof, die derhalve het „fibrinogeen", de moederstof der fibrine, bevatte, werd afgepipetteerd en aan zich zelf overgelaten. Na eenigen tijd, enkele tot 48 uur, bleek dan steeds een spontaan stolsel te zijn opgetreden.

Het op deze wijze verkregen stolsel werd afgefiltreerd en het filtraat opnieuw aan zich zelf overgelaten. Na korteren of langeren tijd bleek dan in dit filtraat opnieuw een stolsel ontstaan te zijn. Dit proces van gefractioneerde stolling, zooals ik het misschien mag noemen, werd 3 of 4 maal herhaald, terwijl het stolsel, dat uit het laatste filtraat werd verkregen, voor de proeven werd gebruikt. Deze eenigszins omslachtige en tijdroovende weg werd bewandeld, om de meest mogelijke zekerheid te hebben dat alle vormelementen, inclusieve de bloedplaatjes, waren verwijderd geworden, om derhalve een zoo zuiver mogelijk fibrine te verkrijgen.

Het aldus verkregen eenigszins gekleurde stolsel, werd door uitwassching met water zuiver wit, en bestond uit een elastische dradenmassa.

Het bleek alras dat deze zuivere fibrine gemakkelijk oplosbaar was in zeer verdund natronloog, natriumcarbonaat en in zeer verdunde zuren, bij welke oplossing in den regel een kort stadium van zichtbare zwelling doorloopen werd. De gezwollen vezeltjes waren geheel doorschijnend, glashelder, dus niet troebel doorschijnend zooals ik dit te voren bij de gewone fibrine had waargenomen.

Het zij mij vergund in de eerste plaats enkele proefnemingen te vermelden welke werden verricht met oplossingen dezer zuivere fibrine in verdunde zuren, bijv. in 0.1 % orthophosphorzuur. Opge-

merkt zij dat deze en volgende proeven, steeds bij kamertemperatuur werden verricht.

Werd aan deze fibrine-orthophosphorzuuroplossing zeer verdund natronloog toegevoegd, met dien verstande dat de reactie der vloeistof om en bij neutraal werd, dan ontstond spoedig een uiterst fijne troebeling, terwijl na verloop van eenigen tijd fijne draadjes bleken gevormd te zijn, welke door toevoeging van iets meer natronloog weer in oplossing gingen. Werd nu evenwel de laatstgenoemde oplossing opnieuw geneutraliseerd door verdund zuur, dan kwam het dradenstolsel weer te voorschijn; wij hadden hier derhalve te doen met een reversibel proces. Eveneens trad een dradenstolsel op, wanneer aan de zooeven genoemde fibrineorthophosphorzuuroplossing werd toegevoegd een oplossing van di- of trinatriumphosphaat, beide alkalisch reageerende vloeistoffen, zooals men weet.

Werd nu vervolgens het door secundair- of tertiair natriumphosphaat in fibrine-orthophosphorzuuroplossing ontstaan stolsel flink uitgewasschen in water en daarna opnieuw in zeer verdund orthophosphorzuur gebracht, dan loste dit stolsel weer op, terwijl toevoeging van di- of trinatriumphosphaatoplossing opnieuw een dradenstolsel bleek te bewerkstelligen.

In de tweede plaats mogen enkele resultaten verkregen bij proefnemingen verricht met oplossingen van zuivere fibrine in zeer verdund natronloog worden vermeld. Toevoeging van verdund orthophosphorzuur tot neutralisatie, veroorzaakte eerst fijne troebeling, daarna overgang in dradenvorm. Met verschillende andere zuren werden dezelfde resultaten verkregen. Toevoeging van iets te veel zuur, zoodat de neutrale reactie duidelijk werd overschreden, deed het te voren ontstane stolsel weer in oplossing gaan, het kon evenwel weer te voorschijn geroepen worden door neutralisatie dezer oplossing.

Werd vervolgens aan een oplossing van zuivere fibrine in 0.1% natronloog druppelsgewijze verdund mononatriumphosphaat dat, zooals men weet, zuur reageert, toegevoegd, dan trad een troebeling op die, veelal reeds na enkele minuten, overging in een dradennetwerk. Ook hierbij kon veelal worden waargenomen dat, terwijl het dradenwerk aanvankelijk de geheele vloeistof doorweefde, na korteren of langeren tijd het stolsel zich op een der wanden van het proefbuisje had teruggetrokken, dat derhalve het stolsel het vermogen van retractie bezat.

Werd het evengenoemde stolsel, na uitwassching met water, gebracht in 0.1% NaOH oplossing, dan loste het weer op, terwijl door toevoeging van een zuur of van zuur natriumphosphaat aan deze

oplossing, opnieuw een zeer fijn dradenstolsel, veelal reeds na enkele minuten, kon worden verkregen.

Onder dezelfde omstandigheden als zuur natriumphosphaat bleek ook zuur *calcium-phosphaat* in fibrine-natronloog-oplossingen stolling te veroorzaken. Er bestond hier evenwel in zoover een verschil dat het stolsel door zuurcalciumphosphaat verkregen, ook na flink uitwasschen, veel moeilijker in verdund natronloog oplosbaar bleek te zijn, dan het stolsel dat door zuur natriumphosphaat was opgewekt.

Het interesseerde mij vervolgens te weten of ook een zwak zuur als CO^2 een dergelijke werking zou kunnen uitoefenen ten opzichte van fibrine-natronloogoplossingen als zoo juist van andere zuren en zure zouten is vermeld. En het bleek dat inderdaad door toevoeging van een gelijk deel CO_2 houdend water aan een fibrine-natronloog-oplossing troebeling, met opvolgend dradenstolsel, ontstond. In den regel zag ik reeds na enkele minuten zich vlokjes vormen rondom CO_2 belletjes, welke aan den wand van het proefbuisje waren blijven steken. Van deze vlokjes ging dan veelal de verdere dradenvorming uit. De CO_2 belletjes werden blijkbaar als, hetzij zwakke, zuurcentra met een groot oppervlak, tot uitgangspunt van de stolling, waarbij een mechanisch moment tevens ongetwijfeld een zekere rol speelde, in dien zin dat aan het, op het oppervlak van een CO_2 belletje gevormd neerslag, resp. stolsel, zich andere gepraecipiteerde colloïddeeltjes konden gaan vasthechten.

Behalve met oplossingen van fibrine in verdund natronloog werden ook proeven genomen met oplossingen van zuivere fibrine in zeer verdund natrium-carbonaat. Het bleek dat fibrine in verdunde soda-oplossingen zeer goed oploste, in tegenstelling met dubbelkoolzure soda, waarin het niet of nauwelijks oplosbaar bleek te zijn.

Met oplossingen van fibrine in verdund natriumcarbonaat werden resultaten verkregen geheel analoog aan die, met fibrine-natronloog-oplossingen, zooals uit het volgende voorbeeld blijkt, terwijl hierdoor tevens moge worden aangetoond, dat ook *chloorcalcium-oplossing*, zonder meer, in staat bleek in fibrine-soda oplossingen stolling te verwekken, evenals trouwens, wat ik te voren niet heb vermeld, in fibrine-natronloog oplossingen het geval was.

Zuivere fibrine werd gebracht in een 0.2°/₀ natrium-carbonaat-oplossing, waarin het vrij gemakkelijk oploste.

Aan 10cc dezer vloeistof werden toegevoegd:

1°. 10cc CO_2 houdend water.

2°. 10cc CO_2 houdend water + 1cc van een 0.4°/₀ $CaCl_2$ oplossing.

3°. 10cc van een 0.4°/₀ $CaCl_2$ oplossing.

Het resultaat was het volgende:

	Vloeistof.	Reagens.	Resultaat.
1	Zuivere fibrine in 0,2 % $NaCO_3$-oplossing 10 cc.	CO_2 houdend water 10 cc.	Stolsel in vlokjes en draadjes die CO_2-belletjes insluiten.
2	idem 10 cc.	CO_2 houdend water 10 cc. + 0.4 % $CaCl_2$-opl. 1 cc.	idem.
3	idem 10 cc.	0.4 % $CaCl_2$-oplos. 10 cc.	Schijnbaar gelciachtig stolsel; het proefbuisje kon worden omgekeerd. Bij schudden scheidt zich het stolsel in vloeistof en een dradenmassa.

De stolsels verkregen in 1, 2, en 3, werden vervolgens gebracht in een 0.1 % NaOH-oplossing, waarin het stolsel 1, snel, het stolsel 2, langzaam en het stolsel 3, uiterst langzaam oploste. Het scheen dus wel alsof door $CaCl_2$ resp. Ca., de onderhavige stollende stof bij hare stolling zoodanig veranderde dat zij moeilijk in zeer verdund natronloog tot oplossing kon worden gebracht.

Ten opzichte van $CaCl_2$ bleek derhalve een fibrine-natronloog resp. een fibrine-natriumcarbonaatoplossing, dezelfde eigenschappen te bezitten welke van fibrinogeen-oplossingen bekend zijn.

Uit de vermelde proefnemingen bleek derhalve:

Dat ook van vormelementen vrije, zuivere fibrine, evenals dit te voren van onzuivere fibrine was gebleken, door zeer verdund natronloog resp. natriumcarbonaat en door zeer verdunde zuren tot oplossing was te brengen. Dat in de oplossingen van fibrine in alkali een stof aanwezig was, welke onder den invloed van zuren, (ook door CO_2), en eveneens door $CaCl_2$ oplossing tot stolling in dradenvorm was te brengen, terwijl de oplossingen van fibrine in zeer verdunde zuren door verdund alkali tot stolling konden worden gebracht.

Terwijl evenwel de ruwe fibrine door verdund alkali, resp. verdund zuur eerst na meerdere dagen tot oplossing was te brengen, bleek zuivere fibrine in veel korteren tijd, veelal reeds in enkele minuten, in oplossing te gaan.

Afgezien van de vraag of nader zou blijken, of ook uit de nevenbestanddeelen van de onzuivere, gewone fibrine, in casu uit de vormelementen, of bestanddeelen daarvan, een stollende stof zou kunnen worden verkregen, mocht uit deze proefnemingen het besluit worden

getrokken dat in ieder geval de zuivere fibrine, het gestolde substraat van het fibrinogeen, bij hare oplossing in verdund zuur of alkali een stof leverde, die opnieuw tot stolling kon worden gebracht.

Intusschen had zich in den loop der voormelde proefnemingen bij mij meer en meer de overtuiging gevestigd dat ik hier niet met een nieuwe stolbare stof, bij oplossing door omzetting uit fibrine ontstaan, maar met fibrine zelf, in sol- en geltoestand, te doen moest hebben.

En, gewend als men is om aan de fibrinestolling de medewerking van een ferment (fibrineferment) op de een of andere wijze te verbinden, was het begrijpelijk dat herhaaldelijk de vraag bij mij opkwam of de tot standkoming der stolling in de fibrine-oplossing onder den invloed van zuren, resp. alkali, of $CaCl_2$, zou moeten worden toegeschreven aan de werking dezer stoffen alléén, dan wel of daarbij tevens een fermentwerking in het spel zou kunnen zijn. *Het bleek dat de laatste niet onbelangwekkende vraag in negatieven zin moest worden beantwoord, althans wanneer men mag aannemen dat een ferment als het onderstelde, door koking wordt vernietigd.*

Want in fibrine-alkali en eveneens in fibrine-zuur oplossingen, kon, ook nadat deze oplossingen *gekookt* waren geworden, stolling worden teweeggebracht onder dezelfde omstandigheden als te voren voor de niet gekookte oplossingen was aangetoond geworden.

De tot nu toe verkregen onderzoekingsresultaten gaven mij aanleiding tot de volgende voorloopige conclusies:

I. Dat men bij de oplossing van fibrine in zeer verdund natriumhydroxyde resp. natriumcarbonaat, of wel in zeer verdund zuur, niet te doen heeft met een, door omzetting van fibrine gevormde, nieuwe stolbare stof, maar met een overgang van het gel fibrine in den soltoestand.

II. Dat de fibrine uit haren soltoestand onder bepaalde omstandigheden van proefneming weer in den geltoestand kan worden overgevoerd, onder vorming van een elastisch stolsel, zonder dat daarbij de medewerking van een ferment noodzakelijk bleek.

III. Dat derhalve de fibrine als een reversibel gel moet worden beschouwd, waarvan de soltoestand te vergelijken of identiek is met bloedfibrinogeen in oplossing.

Indien deze stellingen inderdaad als vaststaande zouden mogen worden beschouwd, dan zou daarmee, dat was duidelijk, een geheel nieuwe grondslag zijn gelegd voor de oplossing van het vraagstuk omtrent het wezen der bloedstolling.

Evenwel deze voorloopige conclusies, met name de derde, dienden zoo mogelijk door meerdere bewijzen gestaafd te worden, alvorens

zij zonder voorbehoud zouden kunnen worden aanvaard. Het kwam mij voor dat men het recht zou hebben de geformuleerde stellingen, met name ook stelling III, dàn als bewezen te beschouwen, wanneer zou kunnen worden aangetoond:

1°. Dat in fibrinogeenoplossingen, met name in natuurlijke fibrinogeenoplossingen, onder dezelfde voorwaarden stolling zou kunnen worden verkregen als tot nu toe verkregen werd, hetzij in fibrine-alkali-, of wel in fibrine-zuuroplossingen.

2°. Dat fibrine-alkali of wel fibrine-zuuroplossingen tot stolling zouden kunnen worden gebracht niet alleen door zuur, resp. alkali, maar tevens door die factoren waardoor „fibrinogeenoplossingen" in stolling plegen over te gaan.

3°. Dat fibrine-alkali-resp. fibrine-zuuroplossingen zich tegenover verzadigde zoutoplossingen, als keukenzout en fluornatriumoplossingen, op dezelfde wijze zouden blijken te gedragen als vloeibaar gehouden plasma of fibrinogeen-oplossingen.

Ad. 1. Wat de eerstgenoemde voorwaarde betreft, voor het onderzoek daaromtrent werd gebruik gemaakt van door NaFl- of citraat-NaCl-oplossing vloeibaar gehouden en gecentrifugeerd plasma, alsmede van een spontaan niet stollend, vrijwel van vormelementen vrij transseudaat, hetwelk afkomstig was van een patient, lijdende aan ascites. Het bleek nu dat door toevoeging van zeer verdund natronloog deze vloeistoffen niet gingen stollen. Integendeel werd reeds door geringe hoeveelheden natriumhydroxydeoplossing de spontane stolling van het vloeibaar gehouden plasma vertraagd, en bij toevoeging van iets meer der verdunde loogoplossing stolde het in het geheel niet meer spontaan.

Geheel anders waren de uitkomsten verkregen met verdund zuur en zure zouten. Door toevoeging van een spoor zuur ontstond in fluornatrium- of wel in citraat-keukenzoutplasma, waarin spontaan binnen 24 uur geen stolling optrad, binnen 15 minuten, veelal eerder, stolling in den vorm van een net- of eigenlijk sponswerk van draden. Hetzelfde bleek het geval te zijn met de ascitesvloeistof, een transseudaat dat, zooals gezegd, spontaan in het geheel niet stolde. Dit resultaat werd verkregen met allerlei zuren, ook met CO_2. De verkregen stolsels konden door alkali of zuur weer in oplossing worden gebracht, terwijl in deze oplossingen, b.v. door neutralisatie van het oplosmiddel, opnieuw stolling kon worden teweeggebracht.

Vloeibaar gehouden plasma en eveneens een spontaan niet stollend transseudaat, bleken derhalve groote overeenkomst te vertoonen met fibrine-alkali-oplossingen en NIET *met fibrine-zuur-oplossingen.*

Ad 2. Ook aan de tweede voorwaarde, dat fibrine alkali- of wel fibrine-zuuroplossingen tot stolling zouden moeten kunnen worden gebracht door die factoren, waardoor fibrinogeen-oplossingen in stolling plegen over te gaan, bleek te worden voldaan. Wat wordt tot op heden als het kenmerk van een fibrinogeenoplossing beschouwd? Immers dit, dat zij door bloedserum en door orgaanextracten, als bevattende „fibrineferment", gaat stollen, in fibrine overgaat.

Welnu deze eigenschap bleken ook oplossingen van zuivere fibrine in zeer verdund natronloog te bezitten. Wanneer bijv. aan een oplossing van zuivere fibrine in 0.05% natronloog een gelijke hoeveelheid serum werd toegevoegd dan zag men binnen enkele minuten een stolsel optreden in den vorm van een sponswerk dat uit draden bleek te bestaan, terwijl binnen 15 minuten een geleiachtig stolsel scheen gevormd te zijn, zoodat het proefbuisje kon worden omgekeerd zonder dat meer dan enkele druppels vocht uitliepen. Dit schijnbaar geleiachtig stolsel bleek evenwel feitelijk een zeer dicht draden-sponswerk te zijn, want bij flink schudden scheidde zich het geleiachtig stolsel in vloeistof en een dradenklompje.

Bij contrôle onderzoek met de meer genoemde ascitesvloeistof, welke als een natuurlijke fibrinogeen-oplossing mocht worden beschouwd, bleek deze zich ten opzichte van serum op geheel dezelfde wijze te gedragen als de zoo juist genoemde fibrine-natronloogoplossing; ook hier ontstond een geleiachtig stolsel dat feitelijk een draden-sponswerk was, opgevuld met vloeistof. Blijkbaar was dus in beide gevallen het draden-sponswerk, dat bij omschudden van het stolsel van zoo gering volume bleek te zijn, in staat om al de aanwezige vloeistof in hare tusschenruimten in die mate besloten te houden, dat het stolsel den indruk maakte van een gelijkmatige gelei te zijn. Dergelijke stolsels door serumtoevoeging werden zoowel verkregen in fibrine-natronloog oplossing, waarvan de fibrine afkomstig was van runder- als van paardebloed. Ook bleek de serumwerking geenszins specifiek te zijn, want zoowel runder- als paardenserum veroorzaakten stolling in oplossingen van runderfibrine en omgekeerd.

Trouwens dit bleek ook reeds daaruit, dat serum, hetzij van het rund of het paard afkomstig, in een menschelijke ascitesvloeistof stolling teweeg bracht, zooals ik tevoren reeds opmerkte.

Evenals serum bleken ook waterige orgaanextracten, bijv. een waterig uittreksel van de thymusklier van het kalf, stolling in fibrine-natronloog oplossingen en in ascitesvloeistof te bewerkstelligen.

Ad 3. In de derde plaats zouden fibrine-natronloog-oplossingen zich ten opzichte van verzadigde keukenzout- en fluornatrium-oplossingen op dezelfde wijze moeten gedragen als dit het geval is met

fibrinogeen-oplossingen, resp. met vloeibaar gehouden plasma of met transsendaten.

Door toevoeging van een gelijk deel verz. Na Cl oplossing aan een fibrine-natronloog oplossing werden vlokken en geleiachtige strengen verkregen, evenals zulks het geval bleek te zijn bij toevoeging van een gelijk deel verz. Na Cl opl. aan vloeibaar gehouden plasma of wel aan ascites vloeistof. Met verzadigde Na Fl oplossing verkreeg ik gewoonlijk regelrechte stolling, en wel bij alle 3 genoemde vloeistoffen. De overeenkomst in beide opzichten tusschen fibrine-natronloog-oplossingen eenerzijds en vloeibaar gehouden plasma en ascitesvloeistof anderzijds, was dus frappant.

Door den uitslag der vermelde proefreeksen was bij mij alle twijfel omtrent de juistheid der straks opgestelde voorloopige conclusies weggenomen. *Het stond nu bij mij vast dat de fibrine uit een gel- in een soltoestand kan worden overgevoerd en omgekeerd. En tevens dat de soltoestand, teweeggebracht door oplossing der fibrine in zeer verdund alkali, en n i e t die verkregen door oplossing van fibrine in verdund zuur, als identiek moet worden beschouwd met „fibrinogeen" zooals dit in bloed en lichaamsvloeistoffen aanwezig is.*

Hoe heeft men zich nu de totstandkoming van den overgang van de fibrine uit den gel- in den soltoestand onder den invloed van verdund alkali, resp. zuur, alsmede de terugvoering uit den sol- in den geltoestand onder de meergemelde invloeden voor te stellen.

Deze vraag moge beantwoord worden aan de hand van de volgende proefnemingen en overwegingen. De gewone, onzuivere fibrine, zooals deze wordt uitgescheiden bij het kloppen van bloed, en eveneens de zuivere fibrine, ontstaande bij spontane stolling van vloeibaar gehouden plasma, bevat een zekere hoeveelheid water, verkeert in een zekeren zwellingstoestand. Door de uitgewasschen fibrine te laten uitdrogen, bijv. aan de lucht, gaat het opzwelwater verdampen. De gedroogde fibrine is gemakkelijk breekbaar, hard en niet elastisch. Brengt men evenwel de gedroogde fibrine opnieuw in water dan gaat zij weer opzwellen, terwijl de elasticiteit terugkeert.

Ook wanneer een gedroogde fibrinevezel in water werd *gekookt* bleek zij te gaan opzwellen en weer elastisch te worden als te voren. De zwelling der fibrine door water, zonder meer, is intusschen een zeer beperkte. Wordt nu evenwel de gewone, vochtige fibrine, of wel de luchtdroge fibrine, in water gebracht waaraan alkali of zuur is toegevoegd dan zwelt, zooals bekend is, de fibrine belangrijk sterker op dan enkel door water; wij hebben hier onge-

twijfeld te doen met een voortzetting van een zwellingsproces, door water ingeleid.

Richt men deze proeven aldus in, dat betrekkelijk veel fibrine wordt genomen ten opzichte van alkali of zuuroplossing, dan kan men waarnemen dat de vloeistof door de fibrinevezels geheel wordt geimbibeerd. Ieder fibrine-vezel voor zich ziet men dan sterk zwellen, is geleiachtig en min of meer doorschijnend geworden. (Bedoeld wordt hier de gewone, ruwe fibrine, met zuivere fibrine zijn deze proeven minder demonstratief, dan met ruwe fibrine, omdat de zuivere fibrine door alkali en zuur snel in oplossing overgaat, zoodat het stadium van zwelling slechts zeer kort is).

De afzonderlijke grovere fibrinevezels zijn aanvankelijk in de door verdund alkali- of zuur gezwollen massa nog duidelijk als geleiachtige strengen te herkennen.

Brengt men nu een door verdund alkali, bijv. 0.2 % natronloog, gezwollen grovere fibrine-vezel, over in verdund zuur, zoodat de reactie der vloeistof om en bij neutraal wordt, dan herneemt de gezwollen vezel langzamerhand haar oorspronkelijken vorm en eigenschappen, wordt weer elastisch als te voren. Brengt men de vezel over in plaats van in zeer verdund zuur, in zuur van sterke concentratie, dan gaat de gezwollen vezel veel sneller haar vorm en eigenschappen hernemen. Dit is eveneens het geval wanneer men de gezwollen vezel brengt in zuur natriumphosphaat- of zuur calciumphaat-oplossing. Wij hebben hier derhalve te doen met een rêversibel proces. Maar niet alleen onder den invloed van zuren en zure zouten laat zich de door alkali gezwollen fibrinevezel tot haren oorspronkelijken staat terug brengen, hetzelfde kan bewerkstelligd worden door de gezwollen vezel over te brengen in een 1 % $CaCl_2$-oplossing of wel in een verzadigde oplossing van NaCl of NaFl, of in een andere verzadigde zoutoplossing, bijv. van magnesium- of ammoniumsulfaat. En vervolgens bleek mij, dat een door alkali gezwollen fibrinevezel eveneens langzamerhand hare oorspronkelijke vorm en eigenschappen herneemt, door de gezwollen vezel in een overmaat van water te brengen, en sneller, door haar met veel water te schudden. En merkwaardiger wijze behoudt de gezwollen fibrinevezel deze eigenschappen ook dan, *wanneer men de gezwollen vezel eerst gaat koken*, althans wanneer het gebruikte alkali van zwakke concentratie is en het niet te lang heeft ingewerkt. Ook na gekookt te zijn, keert de, bijv. door 0.2 % NaOH gezwollen fibrinevezel, door overbrenging in zuur, zout of overmaat van water, tot haren oorspronkelijken staat, wat vorm en eigenschappen betreft, terug.

Uit een en ander volgt dat het proces dat plaats heeft bij de opzwelling der fibrine door verdund alkali, van zeer oppervlakkigen, weinig ingrijpenden aard moet zijn, dat daarbij van het aangaan van een gewone chemische verbinding, laat staan omzetting, geen sprake kan zijn.

Er kan hier tusschen de fibrine eenerzijds en het alkali anderzijds slechts een uiterst losse verbinding, een *adsorptieverbinding* zijn gevormd.

Logischer wijze moet men aannemen dat alle samenstellende deelen der gezwollen grovere fibrinevezel, in de eerste plaats de fijnere vezels, vervolgens de fijnste draadjes of balkjes en ten slotte ook de kleine en allerkleinste deeltjes, waaruit de fijnste draadjes weer zijn samengesteld, met het alkali een adsorptieverbinding hebben aangegaan en zich ten gevolge daarvan in gezwollen toestand bevinden.

Maar tevens moet men tot het besluit komen dat, zoolang de onder den invloed van alkali gezwollen grovere vezel, na overbrenging in zuur, zout of water, haren vroegeren vorm en eigenschappen geheel herneemt, de afzonderlijke samenstellende deelen en deeltjes bij de zwelling niet ten opzichte van elkaar van plaats zijn veranderd.

Wanneer nu een door alkali of zuur gezwollen fibrine-massa, welke al de aanwezige vloeistof in zich heeft opgenomen, aan zich zelf wordt overgelaten, dan gaat na eenige dagen (bedoeld wordt hier, zooals gezegd, gewone, onzuivere fibrine), de gezwollen massa vervloeien, eerst tot een dik vloeibare en ten slotte tot een dun vloeibare, colloïdale, oplossing. Wij moeten ons, naar het mij voorkomt, deze vervloeiïng weer als een voortzetting van het straks genoemde zwellingsproces denken. De colloïddeeltjes, die aanvankelijk in de gezwollen vezel nog hun onderlingen samenhang, hunne plaats ten opzichte van elkaar, hadden behouden, worden door de steeds zich voortzettende zwelling uiteen gedreven, de steeds kleiner en kleiner wordende deeltjes gaan ten slotte over in colloïdale oplossing, in soltoestand.

Indien deze voorstelling juist is, dan moet deze colloïdale oplossing, dit alkali-hydrosol, als ik het zoo mag noemen, ten opzichte van zuren en zouten dezelfde eigenschappen bezitten als de gezwollen fibrinevezel, en wij hebben te voren gezien dat dit inderdaad het geval is.

Immers wij zagen dat een fibrine-natronloogoplossing door neutralisatie, door sterkere zuren, door zoutwerking werd uitgevlokt, onder opvolgende vorming van een dradenstolsel, van een elastischen gel, hetzij dan dat dit gel nog eenigermate in zwelling blijft verkeeren, zooals zich voordoet bij de behandeling met verzadigd NaCl oplossing,

hetzij dat een regelrecht, weinig of niet gezwollen stolsel, een zich retraheerend dradennet- of sponswerk ontstaat, zooals dit werd waargenomen onder den invloed van zuren en zure zouten, van $CaCl_2$ oplossing en van verz. NaFl oplossing.

Bij de oplossing van fibrine in zeer verdund alkali wordt, zooals zoojuist is uiteengezet, een alkali-adsorptie verbinding gevormd. En waar, zooals werd aangetoond, vloeibaar gehouden bloedplasma, alsmede een transseudaat, geheel dezelfde eigenschappen bleken te bezitten ten opzichte van zuren en zouten als een oplossing van fibrine in zeer verdund natronloog, zoowel wat uitvlokking als opvolgende agglutinatie in dradenvorm, dus stolling, betreft, daar schijnt mij de uitspraak niet te gewaagd dat het *fibrinogeen, zooals het voorkomt in transseudaten, in vloeibaar gehouden bloedplasma en dus ook in bloed, mag beschouwd worden als een alkali-adsorptie verbinding van fibrine.* M. a. w. het fibrinogeen zooals het in bloed voorkomt is te beschouwen als een alkali-hydrosol der fibrine, als fibrine in colloidale oplossing waarin zich de fibrinedeeltjes onder den invloed van geadsorbeerde OH-Jonen in uiterst fijn verdeelden, gezwollen toestand bevinden.

Daarmede is derhalve, naar het mij voorkomt, de aard der betrekking tusschen fibrinogeen en fibrine vastgesteld, maar tevens aangetoond dat in het bloed, in den vorm van fibrinogeen, een bron van alkali in uiterst losse binding aanwezig is. Een verbinding zoo los, dat zij in staat moet geacht worden om, als het ware ieder oogenblik, bijv. aan stoffen met zuureigenschappen, haar alkali af te kunnen staan, onder uitvlokking en, bij daarvoor gunstige omstandigheden, stolling van het colloid fibrine. Wellicht hebben wij hier te doen met een feit, waarvan de beteekenis voor de physiologie en de pathologie ver over het vraagstuk der bloedstolling heenreikt. Intusschen bij deze vraag wensch ik in dit opstel niet stil te staan, ik zal mij hier ter plaatse slechts bepalen tot de mogelijke beteekenis van dit feit als grondslag voor de oplossing van het vraagstuk omtrent het wezen der bloedstolling.

Zooals werd aangetoond kan de overvoering van fibrine uit den sol- in den geltoestand, teweeggebracht worden o.a. door de volgende factoren:

a. door zuren in zwakke concentratie, resp. door neutralisatie;

b. door zure zouten, ook bij zure reactie van het medium;

c. door zuren in sterke concentratie;

d. door verzadigde zoutoplossingen;

e. door chloorcalcium-oplossingen.

Wij hebben hier dus, wat de uitvlokking betreft, bij fibrinogeen-oplossingen slechts te doen met een bijzonder geval van een eigenschap aan colloiden, als de eiwitstoffen, in het algemeen eigen, althans wat betreft de onder *a*, *c* en *d* genoemde factoren. Evenwel onderscheidt zich het colloid fibrine van andere eiwitstoffen, met uitzondering van caseine, daardoor dat het, uit den soltoestand uitgevlokt zijnde, de eigenschap bezit om onder daarvoor gunstige omstandigheden te agglutineeren in dradenvorm, om een elastisch gel, een echt stolsel te kunnen vormen, zooals dat het geval is bij de tot stand koming der bloedstolling.

Is men nu in staat om, toegerust met de kennis van den aard der betrekking tusschen fibrinogeen en fibrine eenerzijds en met die omtrent de factoren waardoor de fibrine uit den sol- in den geltoestand kan worden overgevoerd anderzijds, een bevredigende verklaring te geven van het wezen der natuurlijke bloedstolling?

Dit schijnt mij toe inderdaad het geval te zijn, wanneer slechts zou kunnen worden aangetoond dat in het bloed stoffen aanwezig zijn, resp. gevormd kunnen worden, welker werking met die van een of meer der bovengenoemde factoren op één lijn gesteld zou kunnen worden.

Tot dit doel zou men kunnen nagaan of in het bloed zure zouten worden gevormd of wel men zou een hypothese kunnen opstellen omtrent de beteekenis van het CO_2 in dit opzicht, daarbij het voorbeeld volgende van enkele andere onderzoekers.

Dit alles schijnt mij evenwel overbodig. Immers het ligt voor de hand, rekening houdende met de gegevens die daaromtrent in de literatuur van het bloedstollingsvraagstuk zijn te vinden, hier in de allereerste plaats te denken aan de *nucleoproteiden* en het *calcium*. De nucloproteiden, stoffen afkomstig van uiteengevallen kernhoudende cellen, bezitten zooals bekend is, zuureigenschappen, terwijl, met name door de onderzoekingen van Pekelharing en zijne school, ontwijfelbaar is vastgesteld dat deze stoffen de eigenschap bezitten om bloedstolling teweeg te brengen.

De nucleoproteiden zouden derhalve èn uit den aard van hun zuurkarakter èn uit den aard van hunne stollingteweegbrengende eigenschappen onder één gezichtspunt zijn te brengen met zuren in het algemeen, ware het niet dat Pekelharing van meening is dat de nucleoproteiden, in samenwerking met calcium, een ferment leveren, welk ferment als de oorzaak van de totstandkoming der bloedstolling zou zijn te beschouwen; terwijl eveneens, zooals men weet, door de meeste andere onderzoekers een fibrineferment voor de totstandkoming der bloedstolling wordt aansprakelijk gesteld.

Waar nu evenwel uit mijne onderzoekingen is gebleken, dat de betrekking tusschen fibrinogeen en fibrine van zoo uiterst eenvoudigen aard is, daar lijkt het oogenschijnlijk vreemd dat voor de overvoering van de eerste stof in de laatste, welk proces toch feitelijk neerkomt op een onttrekking van OH-jonen aan het fibrinogeen, een fermentwerking noodig zou zijn. Te meer omdat, zooals reeds werd opgemerkt, de werking der nucleoproteiden in dit opzicht een gereede verklaring zou kunnen vinden in het zuurkarakter dat aan deze stoffen eigen is.

De opvatting dat de nucleoproteiden hunne stolling-teweegbrengende eigenschappen danken aan hun zuurkarakter zou tevens met een slag duidelijk doen worden waarom nucleoproteiden van zoo verschillende herkomst, alsmede nucleohistonen en nucleoalbuminen, alle het vermogen bezitten om stolling teweeg te brengen: immers al deze stoffen bezitten zuureigenschappen.

Terwijl ik mij op grond van de onderzoekingen, waarvan in het vorenstaande een kort overzicht is gegeven, gerechtigd acht tot de conclusie:

Dat fibrinogeen zooals het voorkomt in het bloed, moet beschouwd worden als een alkali-adsorptieverbinding van fibrine, of m. a. w. als fibrine dat onder den invloed van geadsorbeerde OH-jonen in uiterst fijn verdeelden, en gezwollen toestand, in soltoestand, verkeert; dat diensvolgens de overgang van fibrinogeen in fibrine, resp. de bloedstolling, moet berusten op een onttrekking van OH-jonen aan het fibrogeen.

meen ik daaraan onderstellenderwijze te mogen toevoegen dat de totstandkoming der natuurlijke bloedstolling een gevolg moet zijn van het onttrekken van OH-jonen aan fibrinogeen door nucleoproteiden uit den aard van hun zuurkarakter.

Blijkt deze onderstelling inderdaad juist te zijn dan zal nader onderzoek tevens moeten leeren of de nucleoproteiden als zoodanig werken dan wel of voor de ontvouwing hunner stolling veroorzakende werking eerst een afsplitsing van nucleinezuur of phosphorzuur noodig is, alsmede welke rol het calcium daarbij eventueel vervult. Terwijl dan mede de vraag onder de oogen zal moeten worden gezien op welke wijze het te verklaren is dat deze zuurwerking der nucleoproteiden op verschillende onderzoekers den indruk heeft kunnen maken een fermentwerking te zijn.

Groningen, April 1913. *Physiologisch Laboratorium.*

Physiologie. — De Heer HAMBURGER biedt namens den Heer I. SNAPPER een mededeeling aan, getiteld: „*Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes (ook bij den mensch)*". (Bijdrage tot de kennis der chloorretentie bij koortsige ziekten).[1])

(Mede aangeboden door den heer PEKELHARING).

Reeds sinds langen tijd is het bekend, dat bij een aantal koortsige ziekten een belangrijke verandering van de chloorstofwisseling is waar te nemen. Terwijl bij den normalen mensch al het chloor, dat met het voedsel opgenomen wordt, binnen 24 uur weer het lichaam verlaat, is dit bij de bovenbedoelde ziekten niet het geval; alhoewel de patiënten nog dagelijks 5—6 gram NaCl opnemen, worden slechts enkele honderde milligrammen uitgescheiden. Er is dus een bijna absolute chloorretentie.

Over de oorzaak dezer chloorretentie zijn vele theoriën geopperd zonder dat eigenlijk een voldoende verklaring gevonden is. Onze onderzoekingen hebben geleerd, dat het chloorgehalte van het bloed en het bloedserum zoover is gedaald, dat de nieren het chloor niet meer aan het bloed kunnen onttrekken.[2]) Hieruit volgt, dat het chloor in de weefsels wordt vastgehouden en niet, zooals normaliter geschiedt, uit de weefsels aan het bloed wordt afgegeven. De vraag, hoe ontstaat de chloorretentie bij koortsige ziekten, verandert dus in een andere vraag: waarom gaat onder deze omstandigheden het chloor niet uit de weefsels naar het bloed over.

Geschiedt dit, doordien de permeabiliteit der weefselcellen voor chloor gewijzigd is?

Bij den mensch is de permeabiliteit der weefselcellen, zelfs voor anorganische stoffen moeilijk te onderzoeken. De eenige cellen, waarbij een dergelijk onderzoek mogelijk is, zijn de roode bloedlichaampjes. Vandaar dan ook, dat wij ons van deze cellen bediend hebben. Doch alvorens dit kostbare materiaal te gebruiken, was het gewenscht verschillende vragen over de permeabiliteit aan bloedlichaampjes van andere dieren te onderzoeken.

Tot dusverre is men er in geslaagd om de uitwisselingen, die tusschen roode bloedlichaampjes en omgeving plaats vinden, wanneer in die omgeving een wijziging in de samenstelling is gebracht, op bevredigende wijze langs osmotischen weg te verklaren[3]): men be-

[1]) Deze onderzoekingen zullen uitvoerig in het Biochem. Zeitschr. en het Zeitschr. f. klin. Medizin worden medegedeeld.

[2]) I. SNAPPER, Dissertatie, Groningen 1913.

[3]) HAMBURGER, Osmotischer Druck und Ionenlehre.

hoefde niet aan te nemen, dat een wijziging in den aard der oppervlakte der roode bloedlichaampjes had plaats gevonden. Zelfs bleek bij opzettelijke verandering in den aard der oppervlakte de osmotische uitwisseling niet gewijzigd te worden.

Immers HAMBURGER vond, dat toevoegen van chloroform bij bloedlichaampjes, niet den minsten invloed had op hun resistentie tegen verdunde zoutoplossingen [1]). Deze uitkomst was niet door hem verwacht. Inderdaad had men recht om aan te nemen, dat, wanneer de lipoïde stoffen, waaruit toch wel voor een deel de oppervlakte der roode bloedlichaampjes bestaat, door chloroform verweekt worden, deze buitenste laag minder weerstand zal bieden aan de door hypotonische oplossingen veroorzaakte zwelling. En ook wij konden aantoonen, in overeenstemming hiermede, dat de uitwisseling van stoffen van bloedlichaampjes en omgeving door toevoeging van chloroform hoegenaamd niet gewijzigd wordt (zie blz. 1469).

Toch is het ons gebleken, dat er gevallen zijn, waarin een wijziging in den aard der oppervlakte en daaruit dus een gewijzigde permeabiliteit *moet* aangenomen worden.

Uit overwegingen, die wij hier niet kunnen uiteenzetten, doch die zich aansluiten aan de wisselende resultaten, welke HAMBURGER indertijd verkreeg bij intraveneuze inspuiting van met zuur vermengde zoutoplossingen bij paard en kalf, werden de volgende proeven verricht.

I. *Experimenteele wijziging van de chloruitwisseling onder invloed van zuren.*

Als proefobject diende paarden-, runder- en hondenbloed. Om een criterium voor de normale permeabiliteit der bloedlichaampjes te vinden, werd eerst onderzocht, hoe het chloorgehalte van het serum zich gedroeg, wanneer een gedeelte van het serum vervangen werd door een Na_2SO_4-oplossing. Het was bekend, dat, wanneer het serum van het bloed vervangen werd door een isotonische Na_2SO_4-oplossing, chloor uit de bloedlichaampjes overging in deze sulfaat-solutie: dit is een osmotische verschuiving van chloor, afhankelijk van de normale permeabiliteit der bloedcellen. Ten einde niet al te ver van de physiologische verhoudingen af te wijken, werd voor deze proeven slechts een deel van het serum vervangen door Na_2SO_4-oplossing en nagegaan

[1]) HAMBURGER. Biologie der Phagozyten. 1913. Blz. 199.

Deze resistentie der roode bloedlichaampjes is een goed criterium voor hun oplossing en permeabiliteit.

of het chloorgehalte van het serum veranderingen onderging, doordat chloor in of uit de bloedlichaampjes trad.

Steeds werd van 15 c.M³ bloed 1 c.M³ serum vervangen door 1 c.M³ isotonische of 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing. Aangezien hierbij een gedeelte van het serum door chloorvrije oplossing vervangen werd, moet het chloorgehalte van het serum dalen. Deze daling is echter vooruit te berekenen uit de hoeveelheid serum, welke 15 c.M³ bloed bevat. Gesteld bijv. 15 c.M³ bloed bevatten 9 c.M³ serum. Na het vervangen van 1 c.M³ serum door de sulfaatoplossing, moet dus het chloorgehalte van het serum tot $^8/_9$ van het oorspronkelijke chloorgehalte dalen. *Het blijkt nu, dat bij de genoemde bloedsoorten na het vervangen van ± 12 % serum door Na_2SO_4-oplossing het chloorgehalte van het serum juist zooveel daalt als van te voren te berekenen is uit de verdunning van het serum met een chloorvrije oplossing.*

Men mag hieruit niet besluiten, dat onder deze omstandigheden geen chloor uit de bloedlichaampjes treedt. Immers bij het toevoegen van de 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing schrompelen de bloedlichaampjes en treedt dus water uit de bloedlichaampjes in het serum. Het serum zou dus meer verdund worden dan uit de toevoeging van chloorvrije oplossing te berekenen is. Dat toch het chloorgehalte van het serum aan de vooruit berekende waarde beantwoordt, bewijst, dat met het water chloor uit de bloedlichaampjes in het serum is overgegaan.

Als voorbeeld moge volgende proef dienen:

VOORBEELD.

Chloorverschuiving in paarden-, runder- en hondenbloed na het vervangen van ± 12 pCt. serum door sulfaatoplossing.

Van 15 c.M³. bloed wordt 1 c.M³. serum vervangen door 1 c.M³. 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 4 c.M³. serum komt overeen met:	Van 15 c.M³. bloed wordt 1 c.M³. serum vervangen door 1 c.M³. isotonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 4 c.M³. serum komt overeen met:	Het chloorgehalte van 4 c.M³. normaal serum komt overeen met:	15 c.M³. bloed bevatten:	Indien geen chloorverschuiving optrad, zou na het vervangen van 1 c.M³. serum door 1 c.M³. chloorvrije oplossing het chloorgehalte van 4 c.M³. serum overeenkomen met:
3.95 c.M³. $AgNO_3$	3.96 c.M³. $AgNO_3$	4.44 c.M³. $AgNO_3$	66% = 9.9 c.M³. serum	$\frac{9.9-1}{9.9} \times 4.44 =$ 3.99 c.M³. $AgNO_3$

Het stond dus vast, dat bloedlichaamjes met een normale permeabiliteit typisch reageeren op het vervangen van een deel van het serum door Na_2SO_4-oplossing.

Wanneer chloroform bij het bloed gevoegd werd — zooveel zelfs, dat lichte, doch duidelijke haemolyse ontstond — bleken dezelfde regels te gelden: de chloorverschuiving onder invloed van Na_2SO_4 is in normaal en in chloroform-bloed gelijk.

VOORBEELD.

De permeabiliteit der bloedlichaampjes wordt bepaald vóór en nadat bij het bloed 1.2 % chloroform gevoegd is.

Van 15 c.M³. bloed wordt telkens 1 c.M³. serum vervangen door:

1 c.M³. H_2O. Het chloorgehalte van 5 c.M³. serum komt overeen met:		1 c.M³. 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 5 c.M³. serum komt overeen met:		1 c.M³. isotonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 5 c.M³. serum komt overeen met:	
normaal bloed	chloroform-bloed	normaal bloed	chloroform-bloed	normaal bloed	chloroform-bloed
5.13 c.M³. $AgNO_3$	5.12 c.M³. $AgNO_3$	4.93 c.M³. $AgNO_3$	4.96 c.M³. $AgNO_3$	4.94 c.M³. $AgNO_3$	4.96 c.M³. $AgNO_3$

Zoo werd dus de ervaring bevestigd, dat toevoegen van chloroform de permeabiliteit der roode bloedcellen niet verandert.

Is nu het feit, dat lipolytica geen invloed hebben op de permeabiliteit van de roode bloedlichaampjes een bewijs voor de stelling, dat de permeabiliteit van de roode bloedlichaampjes niet te veranderen is?

Door anderen is uit analyses bewezen, dat de opvatting, dat het geraamte der roode bloedlichaampjes uitsluitend uit lipoïden bestaat, onjuist is. Slechts een derde gedeelte der z.g. stromata wordt gevormd door lipoïden, de overige twee derden zijn eiwitachtige stoffen [1]).

Nu zal voor de permeabiliteit voor anorganische stoffen, waarover hier steeds gesproken wordt, het eiwitachtige gedeelte van het geraamte der bloedcellen, juist het gewichtigste zijn: lipoïde-membranen zijn impermeabel voor anorganische stoffen, eiwit-membranen zijn goed doorgankelijk. A priori is het dus reeds waarschijnlijk, dat lipolytica de permeabiliteit voor anorganische stoffen niet zullen veranderen,

[1]) Pascucci. Hofmeister's Beiträge. Bd. VI. 1905.

aangezien zij het eiwitachtige deel van het geraamte intact laten

Om dus te beslissen in de vraag naar een verandering van de permeabiliteit moest een andere stof dan chloroform bij het bloed gevoegd worden. Gekozen werd een zuur, omdat gelijk bekend, zuren eiwitten veranderen.

Bekend was, dat zuur, toegevoegd aan bloed, de bloedlichaampjes doet zwellen en een chloorverschuiving veroorzaakt: water en chloor gaan uit het serum naar de bloedlichaampjes. Hetzelfde vindt plaats wanneer zuur aan een suspensie van orgaancellen in serum wordt toegevoegd. [1])

Deze water- en chloorverschuiving konden ook thans bij de herhaling dezer proeven weer waargenomen worden. Tegelijk werd echter geconstateerd, dat na het toevoegen van een zuur de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes, veranderd was. Dit laatste werd besloten uit de volgende waarnemingen:

1°. Van 15 c.M³ bloed werd 1 c.M³ serum vervangen door 1 c.M³ isotonische Na_2SO_4-oplossing, waarbij een spoor H_2SO_4 gevoegd was. De chloorverschuiving, welke nu ontstaat, is belangrijk grooter dan die, welke alleen door het H_2SO_4 veroorzaakt wordt. Bij het normale bloed vindt men bij het toevoegen van dezelfde hoeveelheid Na_2SO_4-oplossing geen chloorverschuiving. Is er echter zuur bij het bloed gevoegd dan wordt door het Na_2SO_4 de chloorverschuiving onder invloed van het zuur versterkt.

Het Na_2SO_4 werkt dus verschillend bij normaal bloed en bij bloed, waaraan zuur is toegevoegd: de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes is door het zuur veranderd.

VOORBEELD.

Bij normaal bloed weinig chloorverschuiving, wanneer ± 12 % serum vervangen wordt door 2 × hyperton. Na_2SO_4 oplossing.
Bij bloed, waaraan zuur is toegevoegd, onder dezelfde omstandigheden, sterke chloorverschuiving.

Van 15 c.M³. bloed wordt telkens 1 c.M³. serum vervangen door:

1 c.M³. $\frac{1}{20}$ n . H_2SO_4	1 c.M³. eener $\frac{1}{20}$ n . H_2SO_4-oplossing, welke tevens zooveel Na_2SO_4 bevatte, dat zij 2 × hypertonisch was:
chloorgehalte van 4 c.M³. serum	chloorgehalte van 4 c.M³. serum
4.23 c.M³. $AgNO_3$	3.96 c.M³. $AgNO_3$

[1]) Hamburger l.c.

2°. Gelijk boven gezegd is, maakt het bij het normale bloed geen onderscheid of van 15 c.M³ bloed 1 c.M³ serum vervangen wordt door 1 c.M³ isotonische of 1 c.M³ 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing. Bij het bloed, waarbij een spoor zuur is gevoegd, vindt men andere verhoudingen. Nu gaat na toevoegen van 1 c.M³ 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing veel meer chloor in de bloedlichaampjes dan onder invloed van 1 c.M³ isotonische Na_2SO_4-solutie.

Ook hieruit blijkt de veranderde permeabiliteit der bloedlichaampjes.

VOORBEELD.

Bij normaal bloed geen verschil tusschen de chloorverschuiving, die door isotonische Na_2SO_4-oplossing of door 2 × hypertonische Na_2SO_4-oplossing veroorzaakt wordt.

Bij het bloed waaraan tegelijk zuur wordt toegevoegd vindt men wel verschil.

Van 15 c.M³. bloed wordt telkens 1 c.M³. serum vervangen door:

1 c.M³. 2 × hypertonisch Na_2SO_4-oplossing (7. 4%)	1 c.M³. isotonische Na_2SO_4-oplossing (3.7%)	1 c.M³. eener $\frac{1}{20}$ n. H_2SO_4-oplossing die tevens 7.4% Na_2SO_4 bevat	1 c.M³. eener $\frac{1}{20}$ n. H_2SO_4-oplossing die tevens 3.7% Na_2SO_4 bevat
4.15 c.M³. $AgNO_3$	4.18 c.M³. $AgNO_3$	3.96 c.M³. $AgNO_3$	4.08 c.M³. $AgNO_3$

chloorgehalte van 4 c.M³. serum

Hiermede was dus bewezen, dat het mogelijk is de permeabiliteit der bloedlichaampjes te wijzigen en wel door toevoegen van zuren.

II. *Chlooruitwisseling tusschen bloedlichaampjes en omgeving bij menschenbloed.*

Er moest nu verder nagegaan worden in hoeverre deze feiten konden medewerken aan de verklaring van de chloorretentie bij koortsige ziekten.

Daartoe werd eerst de permeabiliteit der bloedlichaampjes van menschen met normale chloorstofwisseling onderzocht. Hierbij bleek het volgende:

1°. Indien bij den mensch van 10 c.M³ bloed 0.6 c.M³ serum vervangen wordt door 0.6 c.M³ isotonische Na_2SO_4-oplossing, dan is het chloorgehalte van het serum hooger dan men berekenen kan uit de verdunning met chloorvrije oplossing.

Onder deze omstandigheden treedt dus chloor uit de bloedlichaampjes in het serum. *Menschenbloedlichaampjes gedragen zich dus anders*

dan paarden-, runder- of hondenbloedlichaampjes, indien de omgeving, waarin zij zich bevinden, gewijzigd wordt.

2°. Wordt bij 10 c.M³ menschenbloed 25 mgr. Na_2SO_4 in substantie gevoegd, dan treedt chloor uit de bloedlichaampjes in het serum.

VOORBEELD.

Chloorverschuiving in menschenbloed indien ± 12% serum vervangen wordt door isotonische Na_2SO_4-oplossing of indien bij het bloed Na_2SO_4 in substantie wordt gevoegd.

Chloorgehalte van 4 c.M³. normaal serum komt overeen met:	10 c.M³. bloed bevatten:	Nadat 25 mgr. Na_2SO_4 bij 10 c.M³. bloed gevoegd zijn, komt het chloorgehalte van 4 c.M³. serum overeen met:	Van 10 c.M³. bloed wordt 0.6 c.M³. serum vervangen door 0.6 c.M³. isotonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 4 c.M³. serum komt overeen met:	Trad geen chloorverschuiving op, dan zou in 't laatste geval het chloorgehalte van 4 c.M³. serum overeenkomen met:
4.24 c.M³. $AgNO_3$	6.8 c.M³. serum	4.44 c.M³. $AgNO_3$	4.05 c.M³. $AgNO_3$	$\frac{6.8-0.6}{6.8} \times 4.24 =$ 3.85 c.M³. $AgNO_3$.

In een reeks gevallen, waarin het bloed van gezonden en zieken, van menschen met chloorrijke en chloorarme voeding, met koorts en zonder koorts onderzocht werd, werden deze beide uitkomsten steeds gevonden. In al deze gevallen was echter de chloorstofwisseling normaal.

Hierop werden met het bloed van een reeks koortspatiënten met duidelijke chloorretentie dezelfde proeven verricht. Hierbij bleek:

1°. Indien van 10 c.M³ bloed 0.6 c.M³ serum vervangen wordt door 0.6 c.M³ isotonische Na_2SO_4-oplossing, dan is het chloorgehalte van het serum juist zoo groot als men van te voren uit de verdunning van het serum met chloorvrije oplossing berekenen kan.

De chloorverschuiving uit de bloedlichaampjes naar het serum, welke bij menschen met normale chloorstofwisseling voorkomt, wordt dus bij patienten met chloorretentie niet gevonden.

2°. Indien bij 10 c.M³ bloed 25 mgr. Na_2SO_2 in substantie gevoegd wordt, daalt het chloorgehalte van het serum.

De chloorverschuiving gaat hier dus juist in omgekeerde richting, indien men dit resultaat vergelijkt met de chloorverschuiving, die bij den mensch met normale chloorstofwisseling gevonden wordt.

Uit het resultaat dezer proeven kan men niet anders besluiten dan dat bij de patiënten met chloorretentie een veranderde permeabiliteit der roode bloedlichaampjes is waar te nemen. Men vraagt zich af

VOORBEELD.

Chloorverschuiving in het bloed van patiënten met chloorretentie, indien ± 12 van het serum door isotonische Na_2SO_4 oplossing wordt vervangen of indien bij het bloed Na_2SO_4 in substantie wordt gevoegd.

Chloorgehalte van 4 c.M³. normaal serum komt overeen met:	10 c.M³. bloed bevatten:	Nadat 25 mgr. Na_2SO_4 bij 10 c.M³. bloed gevoegd zijn, komt het chloorgehalte van 4 c.M³. serum overeen met:	Van 10 c.M³. bloed wordt 0.6 c.M³. serum vervangen door 0.6 c.M³ isotonische Na_2SO_4-oplossing. Het chloorgehalte van 4 c.M³. serum komt overeen met:	Trad geen chloorverschuiving op, dan zou in 't laatste geval het chloorgehalte van 4 c.M³. serum overeen komen met:
4.87 c.M³. $AgNO_3$	5.5 c.M³. serum	4.59 c.M³. $AgNO_3$	4.34 c.M³. $AgNO_3$	$\frac{5.5-0.6}{5.5} \times 4.87$ 4.33 c.M³. $AgNO_3$

of dan niet waarschijnlijk ook de permeabiliteit der overige lichaamscellen gewijzigd is.

Immers de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes is zeer constant, indien de chloorstofwisseling normaal is. Hoe ziek het individu ook is, indien de chloorstofwisseling normaal is, vindt men, dat de permeabiliteit der bloedlichaampjes ook normaal is. Nu wordt bij de patiënten met chloorretentie een veranderde permeabiliteit gevonden. Dit wijst er dus op, dat in het organisme invloeden zijn werkzaam geweest, die een machtigen invloed op de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes hebben uitgeoefend. Waar dan deze schadelijke invloeden de zoo constante permeabiliteit der roode bloedcellen hebben kunnen wijzigen, is wellicht de onderstelling niet te gewaagd, dat ook de permeabiliteit der andere lichaamscellen beïnvloed is. Men weet immers, dat in vele opzichten zelfs de permeabiliteit van roode bloedlichaampjes en overige lichaamscellen overeenkomt. Men weet, dat onder invloed van zuren die permeabiliteit op gelijke wijze veranderd wordt. Dan ligt de conclusie toch niet ver, dat, indien in vivo de zoo constante permeabiliteit der bloedlichaampjes heeft geleden ook de permeabiliteit der andere lichaamscellen gemodificeerd zou kunnen zijn.

Conclusies.

Op grond van deze feiten zou men zich de volgende voorstelling kunnen maken.

Gelijk men in vitro door toevoeging van zuren de permeabiliteit der cellen kan veranderen, geschiedt dit in vivo door andere invloeden bij sommige koortsige ziekten. Zoo gaat in het laatste geval het chloor onder dezelfde

omstandigheden in de cellen, waaronder het bij den normalen mensch uit de cellen treedt. Dit kan ten gevolge hebben, dat het chloor bij deze patienten niet uit de weefsels aan het bloed kan worden afgegeven.

Het constant zijn van de chloorverschuiving bij gezonde en zieke menschen met normale chloorstofwisseling, het constant zijn van de chloorverschuiring in omgekeerde richting bij menschen met chloorretentie, wijst op de mogelijkheid, dat een gewijzigde permeabiliteit der cellen behoort tot de oorzaken van de chloorretentie bij koortsige ziekten.

Groningen, Maart 1913.

Physiologie. — De Heer WERTHEIM SALOMONSON biedt eene mededeeling aan van den Heer Dr. L. J. J. MUSKENS, „*De Rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen.* (*Fasciculus Deiters Ascendens*)".

(Mede aangeboden door den Heer WINKLER).

Tot goed begrip van hetgeen volgt, zij er op gewezen, dat onder de benaming rolbeweging samengevat wordt het complex van verschijnselen vroeger beschreven [1]), zoodat de dwangbeweging nog gerekend wordt aanwezig te zijn, zoolang de kop nog om de lichaamsas (halswervel-kolom) geroteerd gedragen wordt en nog duidelijke neiging bestaat naar één kant om te vallen en besliste voorliefde op één kant te liggen, bij uitsluiting van de andere zijde.

Een groot aantal experimenten omtrent den N. Vestibularis voornamelijk aan katten, heb ik gerangschikt al naar de anatomisch (met de Marchi-methode) vastgestelde laesies.

In een eerste groep worden ondergebracht al de gevallen, waarin de vestibularis-wortel direct getroffen was door het verwondende instrument, of althans zoo intensief ontaard door rekking of anderszins, dat een ernstige laesie van den wortel, geheel of gedeeltelijk, moest worden aangenomen. Deze veronderstelling n.l. van ernstige verwonding van den n. vestibularis bij gevonden compacte ontaarding van den wortel wint in waarschijnlijkheid, als men in deze groep den duur der rolbewegingen vergelijkt met den duur dezer bewegingen in de andere groepen alsook met die der manege-bewegingen in een vroegere publicatie [2]); dan treft n.l. de veel langere duur

[1]) Verhandelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen. Deel VIII, No. 5, 1902. Journal of Physiology XXX 1904, p. 204—221.

[2]) Verslag der vergadering der Wis- en Natuurkundige Afd. der Kon. Akademie v. Wetenschappen 26 Oct. 1912. De achterste langsbundel en de manege-beweging.

der dwangbewegingen, na *directe* verwonding van den vestibularis-wortel, d. i. bij de anatomisch vast te stellen degeneratie als boven bedoeld.

Feitelijk treft men bij katten alleen na *directe* verwonding van den N. Vestibularis weken lang durende rolbewegingen, als na labyrinth-wegname bij konijnen, aan; na laesie der vestibularis-kernen, en a fortiori der opstijgende systemen, neemt men slechts de bovenbedoelde verschijnselen waar.

Beschouwt men deze eerste groep wat nauwkeuriger, dan treft ons al dadelijk, dat zonder uitzondering de rolbeweging geschiedt in dezelfde richting, n.l. zóó, dat de locomotie daarbij steeds plaats greep naar de zijde der verwonding [1]). Meestal is in het begin een draaiing van de oogballen om hun antero-posterieure as in denzelfden zin daarbij vast te stellen en ook mystagniforme bewegingen der oogballen, langzaam in den zin der rolling en vlug terug naar den normaal-stand (vergel. 1).

In de latere stadien treft nog, hoe de dieren bij voorkeur op de gelaedeerde kant gaan liggen, en alleen naar die kant zich zonder noemenswaarden tegenstand op de onderlaag laten neerdrukken, (dit alles in overeenstemming met de andere proeven van Flourens, Schiff en Cyon, en de nieuwere van Ewald, Winkler, Bartels e.a. omtrent verwondingen van het booggang-apparaat en doorsnijding van den N. acustico-vestibularis).

Zijn de rolbewegingen goed en wel gecompenseerd, dan gelukt het door blinddoeken, door een emotie te verwekken of door de valproef van Marey te verrichten (het laten vallen van een aan de pooten opgelicht proefdier, waarbij de kat steeds op de pooten terecht komt) de oorspronkelijke rotatie weer tot waarneming te brengen. Ook in epileptische aanvallen werd een afwijking in den zelfden zin weder waargenomen.

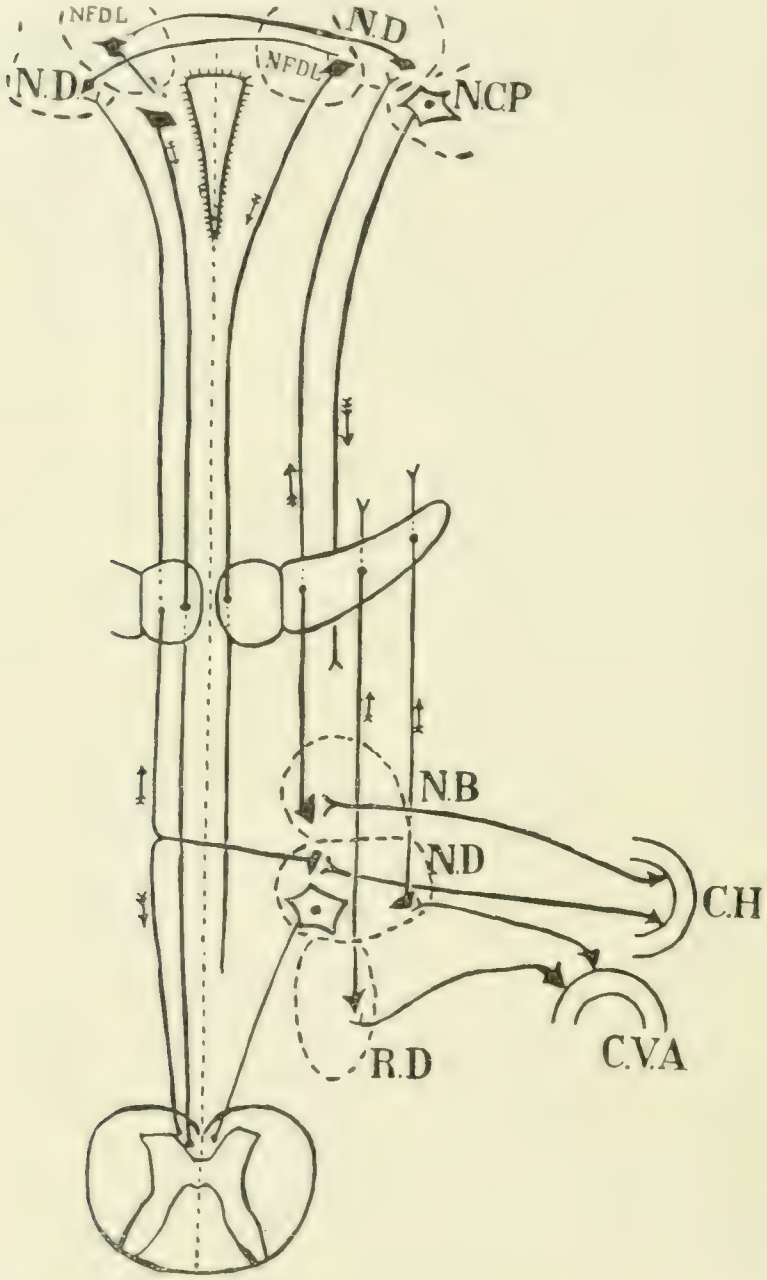
Eigenaardig is dat in ether-narcose enkele malen een rotatie in den tegengestelden zin werd genoteerd [2]).

Gaat deze regel op voor alle proefdieren, hetzij uitsluitend de

[1]) De richting der locomotie bij de dwangbewegingen wordt beoordeeld van uit de oorspronkelijke positie van het dier zelf. Daar ook dit niet behoedt voor verwarring (b.v. een ziek mensch in bed liggende vertoont negatieve geotropie vergeleken met alle andere werveldieren) wordt de stand van het dier steeds terug gedacht in dien der eenvoudigste werveldieren, met de eenvoudigste dwangbewegingen, de visschen. Dit detail zal van belang blijken, wanneer de analyse der dwangbewegingen zal gevolgd worden door die der blikverlammingen, geconjugeerde deviatie en andere neurologische syndromen.

[2]) Vergelijkbare waarnemingen bij Risien Russell, Phil. Transactions CLXXXV blz. 837, 1894 en Rothfeld, Pflügers Archiv. 149 blz. 440, 1912.

vestibulariswortel, hetzij ook de acusticus, het tuberculum acusticum, het corpus restiforme en de middelste klein-hersensteel mede betroffen waren, voor de anatomische verbindingen van den n. vestibularis



zijn die individuen voornamelijk van belang, waarbij — min of meer door een toeval — uitsluitend de vestibularis geheel of gedeeltelijk ontaard gevonden werd.

Hierbij dient vooral vermeld konijn V, waar de pars petrosa van het cerebellum werd geëxstirpeerd en toevallig als uitsluitende nevenlaesie de n. vestibularis ontaard gevonden werd. Hier konden de uiteengevallen mergscheden gevolgd worden vnl. naar 3 celgroepen naar het triangularis-aandeel (volgens Fuse) en Ramus descendens van den Deiterschen kern, naar de medio-dorsale groep en naar de streek van den kern van Bechterew en van den medialen klein Hersenkern (Nuc. tecti.).

In geen enkel der dieren der eerste groep werd ontaarding aangetroffen, noch opstijgend noch afdalend, in het areaal van den achtersten langsbundel, (A.L.B.) en Fasciculus Deiters ascendens (F. D. A.).

In de tweede groep werden ondergebracht de gevallen, waarin een geringe laesie van den n. vestibularis bestond, kenbaar door een niet-compacte ontaarding in die zenuw en zeker niet veroorzaakt door een directe laesie, doch door een indirecte, als verschuiving van den schedelinhoud, nabijheid van een malacischen haard, ook wel door retrograde ontaarding. Hierbij valt al dadelijk op, dat de n. vestibularis niet slechts na een operatie in de achterste schedelgroeve aan nevenlaesie is blootgesteld, doch dat de verwondbaarheid van deze hersenzenuw ook na de verwondingen op grooten afstand tot uiting schijnt te komen. De 3 gevallen (107, 108, 109) betreffen zulke verwondingen, vnl. van de streek der achterste commissuur.

Deze gevallen van dwangbeweging zijn echter geenszins gelijkwaardig te achten. Het duidelijkst schijnt het verband tusschen de niet bedoelde Vestibularis-laesie links en de rol- en de manege-beweging naar die zelfde zijde bij kat 108, aangezien hier geen enkele ontaarding in het secundaire vestibularis-systeem gevonden wordt. Daarentegen vindt men in 107 een geringe twijfelachtige ontaarding in den L. vestibularis, die noch verantwoordelijk kan worden gesteld voor de langdurige manegebeweging naar rechts, noch voor de langdurige rolbeweging naar links. Gelijk wij bij een vroegere gelegenheid [1]) zagen, is de afdalende ontaarding van het meest mediale segment van den A. L. B. aan de geopereerde zijde [2]) een gewone bevinding bij die dieren welke na laesie van de streek der kern der achterste commissuur manegebeweging naar de zieke zijde maakten. Voor de rolbeweging naar de linkerzijde meende ik de afdalende ontaarding van den bundel lateraal van den A. L. B. (aldus door Probst [3]) genoemd) aansprakelijk te moeten stellen terwijl

[1]) Verslag der vergadering wis- en natuurk. Afd. der Kon. Akad. 25 Oct. 1912.

[2]) Vergel. Boyce. Neurologisches Centralblatt. 1894. Blz. 467.

[3]) Jahrbücher für Psychiatrie und Neurologie 1903 XXIII. H. I. P. 17.

ook KARPLUS en ECONOMO [1]) deze ontaarding, eveneens tot den IV Kern, hebben opgemerkt bij dieren, die na de genoemde laesie rolbeweging of rolstand naar de gezonde zijde vertoonden.

Tot nader orde meende ik derhalve in dezen korten bundel het analogon te zien van den afdalenden commissuro-medullairen bundel, wat de dwangbeweging in het horizontale vlak betreft. Deze beide bundels zouden dus te beschouwen zijn als de centrifugale baan van het supra-vestibulaire reflex-systeem, waarvan wij in de vorige mededeeling en in deze de centripetale banen beschrijven. Latere ervaringen dwingen mij intusschen omtrent de beteekenis van dezen bundel de noodige reserve te bewaren. In 108 zijn de preparaten niet zoo onberispelijk, dat een analyse kan worden doorgevoerd. Of de interstitio-spinale baan iets met dwangbeweging te maken heeft, vermag ik niet te ontkennen noch te bevestigen.

Ook na verwonding in de streek der pyramide kruising (145) kwam afstand-laesie van den n. vestibularis tot waarneming [2]).

Dat deze *indirecte* laesies (door verschuiving van schedelinhoud enz.) zeer degelijk ook functie-afwijkingen geven van dezelfde orde, als die waargenomen na *directe* verwonding van de zenuw, blijkt uit de richting der dwangbeweging nl. steeds rolling naar de zijde waar vestibularisvezelen ontaard waren gevonden. Dit was in alle gevallen aan de contralaterale zijde der primaire verwonding. De duur dezer dwangbeweging, na indirecte vestibularis-laesie, bedroeg belangrijk minder dan die in de eerste groep.

Wat het achterste langs-bundel-systeem betreft, alleen in 109 was er eenige geringe ontaarding in het laterale deel van den Fasciculus DEITERS Ascendens (LEWANDOWSKY, WINKLER), welke vermoedelijk samen hangt met het feit, dat ook de Nucleus DEITERS links eenigermate geleden heeft, getuige de daar ter plaatse gevonden ontaardingskorrels.

In de nu volgende 3 gevallen betrof de verwonding de streek van het Deiters-kernen-complex, waarbij echter tevens de instraling van den n. vestibularis aan ééne of beide zijden niet vrij van ontaarding gevonden wordt [3]). De waargenomen rolbeweging (in zijn rudimentaire manifestaties, als op één kant liggen, vallen naar één kant, kopdraaing

[1]) Archiv. f. Psychiatrie Bd. 46. S. 399.

[2]) Dit is overigens welbekend in de menschelijke pathologie, waaruit men weet, dat aandoeningen — waar dan ook binnen den schedel-kapsel — niet alleen objectieve vestibularis-symptomen (o.a. reflectorische oogbewegingsafwijkingen) doch vooral ook subjectieve stoornissen als duizeligheid veroorzaken.

[3]) Dit is de reden, waarom het niet mogelijk is, anders dan vermoedensgewijs, op grond van deze proeven een aanvang te maken met de physiologische analyse der onderdeelen van het DEITERS Complex.

naar één zijde) komt overeen met de laesie, in den n. vestibularis aangetroffen. Wegens het aangedaan zijn der kernen is het geen wonder dat hier ook ontaarding in de secundaire opstijgende banen niet vermist wordt. Voor de anatomisch-physiologische analyse zijn deze gevallen echter weinig bruikbaar, aangezien uit dergelijke ingewikkelde laesies geen enkele veilige conclusie getrokken worden kan. Volgens de vorige mededeeling omtrent de manege beweging, welke afwijking nimmer zuiver door mij werd waargenomen t. g. v. directe vestibularis-verwonding, moet wel verband worden aangenomen tusschen de laesie van Deiters kern rechts in 113 en 118, den (gekruisten) opstijgenden bundel in den linker A. L. B. en de manegebeweging naar rechts.

Ingewikkelde verwondingen treffen wij eveneens in groep III. Feitelijk kan van geen enkel proefdier gezegd worden, dat een bepaalde cellengroep van het Deiters-complex uitsluitend getroffen werd. Alleen in VIII en 99 treffen wij de ontaarding beperkt op een deel van het Deiters-complex (Ramus descendens). Hier valt in het oog, dat beide dieren, bij belangrijk verschil in uitgebreidheid van verwonding, toch één zelfde type van rolbeweging vertoonen n.l. naar de *gezonde* zijde. Hierbij moet de opmerking ingelascht, dat in geen enkel mijner proefdieren met directe of indirecte verwonding van de *zenuw zelf* deze rolling naar de *gezonde* zijde is waargenomen. Voorts treft het dat in beide gevallen ieder spoor van ontaarding in den A. L. B. en den F. D. A. gemist wordt.

Ten opzichte van sagittale laesies, onmiddellijk lateraal van den achtersten langsbundel, vullen 146 en 158 elkander zeer gelukkig aan. Terwijl de uitgebreide sagittale snede in 158 feitelijk het geheele L. Deiters-complex van de raphe afsnijdt, geschiedt dit in 146, waar de kleinere laesie juist distaal van de genoemde begint en zich nog een eindweegs medulla-waarts voortzet, alleen met het distale gedeelte van den Ramus descendens. In beide gevallen werd gedurende langer (158) en korter (146) tijd valneiging naar de *gezonde* zijde waargenomen. Alleen bij de proximale laesie vinden wij ontaarding in het gelijkzijdige middelste deel van den F. D. A. Bij proefdier 146 bestaat noch in den Ramus descendens noch in den F. D. A. voldoende ontaarding om verantwoordelijk te worden gesteld voor de overigens „geringe neiging tot vallen naar rechts" eenige dagen na de operatie genoteerd. Misschien mag worden aangenomen, dat hier de bloeduitstorting rechts van den A. L. B. door mechanischen druk, de functie van den Ramus descendens en den Nuc. Deiters verhinderde, en als prikkel werkzaam was, zonder uiteenvallen van mergscheeden te veroorzaken. In het geval van 158 werd in over-

eenstemming met de gekruiste opstijgende Deiters-A. L. B.-vezelen ook gedurende 9 dagen manegebeweging naar de *gezonde* zijde genoteerd; in 146 slechts gedurende eenige dagen neiging daartoe. Dat de gekruist opstijgende Deiters-A. L. B.-bundel bij uitgebreide laesie van den Deiters-kern zich niet uitsluitend op het areaal van den A. L. B. bepaalt, kunnen wij niet slechts bij 158 doch ook bij 113 constateeren.

De gevallen, opgenomen in groep IV (verwonding van het langs bundel-systeem) laten zich volgens de physiologische gegevens in 2 ondergroepen verdeelen. De eerste ondergroep omvat 7 dieren, die alle gedurende meerdere dagen rolbewegingen naar de *zieke* zijde volvoerden. In al deze dieren was de Fasc. Deiters ascendens óf wel direct door de verwonding getroffen óf verkeerde althans in een uitgesproken toestand van ontaarding, t. g. v. van een laesie in de streek onmiddellijk oraal van het Deiters-complex. De zwartgekleurde korrels, het bewijs leverende van intense opstijgende degeneratie (afdalende vezelen komen in den Fasc. Deiters Ascendens niet voor) vindt men slechts in 92, 93 en serie 3 (Besta) over het geheele areaal verspreid; in de overigen is uitsluitend de laterale helft van den fascikel aangedaan, in 3 gevallen ten gevolge van traumatische vernieling uitsluitend van dit areaal.

Zeer instructief is in dit opzicht 150, waar uitsluitend de lateraalste punt van den fascikel getroffen werd ter hoogte van de corpora quadrigemina posteriora, benevens deelen, die stellig niets met dwangbewegingen en secundaire vestibularis-verbindingen te maken hebben. Zeer instructief is verder de vergelijking van 90 en 92; in beide gevallen zijn beide A.L.B. doorsneden, doch in het eene geval is bovendien de rechter fascikel, in het andere de linker fascikel (Deiters ascendens) door. De rolbewegingen in al deze dieren waren in de richting van de verwonde (en geheel of in zijn laterale helft ontaarde) Fasc. Deiters ascendens.

De gezamenlijke laesies in deze ondergroep betreffende verwondingen in den F.D.A. over zijn geheele caudaal-orale uitbreiding, d.i. van het proximale deel van het Deiters-Complex tot oraal van den 4den kern. Het is op dezen grond en wegens de omstandigheid, dat bij uitsluitende verwonding der distale deelen van den Nuc. Deiters (95) dit areaal vrij van ontaarding getroffen wordt, dat ik den oorsprong van dit deel van F. D. A. in de middelste en proximale celgroepen van Deiters kern meen te moeten aannemen. Verder oraal van den 4den Nucleus heb ik dezen bundel niet vermogen te vervolgen; en het is ook wel aan de beperkte lengte van dezen bundel toe te schrijven, dat in 114, waar op den overgang van de

achterste corpora quadrigemina naar de voorste het geheele areaal verwoest is, in het geheel geen rolbewegingen meer werden waargenomen, wel echter dwangbeweging in het derde vlak nl. steigeren, waaraan evenals aan zijn anatomisch substraat, een afzonderlijke studie zal gewijd worden. De eerste onderzoekers, die op de beteekenis van den F. DEITERS asc. voor het Deiters-complex en als afzonderlijke anatomische entiteit wezen, LEWANDOWSKY en C. WINKLER geven aan, dat de Fasc. Deit. ascendens zich in den 4den en 3den kern uitput.

Ter vergelijking is hier ook 139 in deze serie geplaatst, omdat in dit dier *uitsluitend* de linker achterste langsbundel getroffen was, met zeldzaam uitgesproken manegebeweging naar R. gedurende 10 dagen. Er was echter geen spoor van rolbeweging.

In de tweede ondergroep (Groep IV) zijn 4 dieren ondergebracht, bij welke een korter of langer durende rolbeweging naar de *gezonde* zijde werd waargenomen na directe verwonding van den F. D. A. Ook in deze dieren kon, naar het mij voorkomt, worden uitgesloten, scheen het althans uiterst onwaarschijnlijk, dat eenige verwonding middellijk of onmiddellijk van den N. vestibularis of van zijn eindkernen voor de waargenomen dwangbewegingen aansprakelijk kon worden gesteld. Door de omstandigheid, dat in de 5 dieren, die het zuiverst, en ten deele het langst, de rolbewegingen naar de gezonde kant volvoerden 158, 91, 68, 221 en ook 5 (Economo en Karplus) een uitsluitende laesie gevonden werd van het middelste en mediale deel van den fascikel, acht ik het vermoeden gewettigd, dat in dit deel van het areaal vezelen verloopen, die de opstijgende verbindingen vertegenwoordigen van de caudale deelen van het Deiters-kern-complex. Men herinnert zich, dat bij ontaarding, gelocaliseerd in deze laatste celgroepen, eveneens rolbeweging naar de *gezonde* zijde het gevolg was. Verder valt in het oog, hoe in al deze 5 dieren de rolbeweging naar de *gezonde* zijde gecombineerd voorkwam met manegebeweging eveneens naar de gezonde zijde, hetgeen niet te verwonderen is, daar, gelijk in een vorige mededeeling werd betoogd het bestaan van een homolateralen, vermoedelijk uit BECHTEREW's kern ontspringenden, bundel uiterst waarschijnlijk is, waarvan de opstijgende ontaarding manegebeweging naar de *gezonde* zijde veroorzaakt.

Interessant is, dat in de kat 68, in de laatste dagen, een maximale kopdraaiïng naar de gezonde zijde werd waargenomen, die vermoedelijk een gevolg is van de bloeding, die uitsluitend het middelste deel van den F. D. A. betrof.

In een schema heb ik getracht de voornaamste resultaten van dit onderzoek duidelijk te maken. Vergelijken wij deze gegevens der physio-

logische analyse der opstijgende verbindingen van het Deiters-complex, met hetgeen FLOURENS, SPAMER, CYON, EWALD, BARANYI, CAMIS e. a. omtrent de physiologie der booggangen hebben aan het licht gebracht, dan ligt het vermoeden voor de hand, dat met name de voorste verticale en de horizontale booggangen met bovenbedoelde celgroepen, in anatomisch en physiologisch verband staan, met dien verstande, dat ieder van die beide booggangen door vestibulaire vezelen aan beide zijden der raphe in verband staat met 2 celgroepen van het Deiters-kern-complex, waarvan telkens de eene de dwangbeweging (manege, rolling) naar de zieke zijde, de andere naar de gezonde zijde beheerscht.

Een principieel verschil is alleen gelegen in de centrale verbinding dezer kerngroepen. De opstijgende verbindingen der celgroep, die de manegebewegingen naar de *zieke* zijde bezorgt, kruisen, terwijl de beide centrale verbindingen van den verticalen booggang uitsluitend homolateraal blijven. In anatomisch opzicht zij nog opgemerkt, dat, evenals het areaal van den F. D. A. in verschillende individuen niet onbelangrijke tectonische verschillen vertoont, zoo ook de respectieve arealen der opstijgende bundels aan wisselingen onderhevig schijnen. Daarentegen behouden, — althans volgens mijne preparaten, — de in den eigenlijken A. L. B. opstijgende en afdalende bundels vrijwel constant hun positie. Met name de twee afdalende bundels (de commissuro-medullaire en de interstitio-spinale bundels) vindt men steeds en uitsluitend in het mediale gedeelte gelegen, onmiddellijk aansluitende aan den gekruisten opstijgenden DEITERS A. L. B. bundel. Ook de laterale bundel in den Fasc. DEITERS ascendens, waarvan directe verwonding steeds rolbewegingen naar de zieke zijde tengevolge had, wordt constant in de uiterste punt van den hoorn van den F. D. A. aangetroffen. Daarentegen schijnt de begrenzing der 2 andere bundels (nl. de gelijkzijdige Bechterew-F. D. A.-bundel, waarvan de ontaarding manege naar de gezonde kant, en de gelijkzijdige Descendens-F. D. A.-bundel, waarvan de ontaarding rolbeweging naar de gezonde kant tengevolge had), binnen het areaal minder scherp bepaald te zijn.

Vergelijkt men in de verschillende groepen van proefnemingen den duur en den graad der manege- en rol-bewegingen met elkaar, dan blijken verwondingen in de verschillende neuronen ten opzichte der bewegingen zeer verschillende valentie te hebben. Zoo zien wij, na uitsluitende vestibularis laesie uitsluitend volledige rolbewegingen naar de verwonde zijde optreden, zooals wij die nimmer zien na laesie van de betrokken kernen, en nog minder van hun secundaire systemen.

Manegebewegingen komen, naar het schijnt, alleen bij ontaarding der

betrokken kernen en hun centrale verbindingen tot uiting, omdat bij vestibularis-laesie de rolbewegingen als regel zoozeer overwegen dat de dwangbeweging in het horizontale vlak (manegebeweging) geheel op den achtergrond komt. Gelijk in de tabel zeer duidelijk naar voren springt, vindt men in de meeste verwondingen der opstijgende vestibularis-verbindingen combinaties dezer beide principieel verschillende, en ieder aan een eigen anatomisch substraat gebonden dwangbewegingen. Van de quantiteit der onderbroken vezelen hangt vooral af de intensiteit en de duur der dwangbewegingen; de compensatie schijnt, hoe meer centraal de laesie is, des te sneller tot stand te komen.

Is een lokale bloeduitstorting tot stand gekomen ter plaatste van een der afdeelingen van het A. L. B. systeem, dan wordt in ongewoon heftige wijze de dwangbeweging verricht (90) of ontstaat een maximale dwangstand, die krampachtig vastgehouden wordt (68).

Alles samenvattende, kunnen wij aldus in het eigenlijke lengtebundel-systeem (A. L. B. + F. D. A.) een viertal opstijgende bundels onderscheiden, als secundaire (of tertiaire) vestibularis-verbindingen met de trochlearis- en oculomotorius-kernen, doch zeker ook met de kerngroep van de achterste commissuur. De 2 lateraalste bundels, in den vleugel der F. D. A. gelegen, hebben in functioneel opzicht uitsluitend te doen met de rolbeweging en verwante symptoomgroepen (de oogscheefstand van Magendie-Hertwig etc.); verwonding en daarop volgende opstijgende ontaarding van den lateraalsten bundel veroorzaakt voorbijgaande rolbeweging naar de zieke zijde (fasc. vestibulo-tegmentalis lateralis); ontaarding van de meer naar de middellijn gelegen vezelgroep rolbeweging naar de gezonde zijde (fasc. vestibulo-tegmentalis medialis). Deze beide bundels nemen vermoedelijk hun oorsprong resp. uit den kern van Bechterew en den Ramus descendens Nuc. VIII van dezelfde zijde. Hun vezelen eindigen grootendeels oraal van den IV^den^ kern.

Meer naar de middellijn toe, dus in het mediale deel van den F. D. A. en het laterale deel van den A. L. B. treffen wij eveneens 2 vezelbundels, waarvan opstijgende ontaarding *manege-beweging* met geconjugeerde deviatie der oogen in het horizontale vlak naar de gezonde zijde, uitlokt. De lateraler gelegen bundel (f. vestibulo-mesencephalicus homolateralis) neemt zijn oorsprong uit de orale deelen van het Deiters-kern-Complex van dezelfde zijde en zijn ontaarding veroorzaakt tijdelijke manege-beweging naar de gezonde zijde. De medialer gelegen meer volumineuze bundel is afkomstig uit Deiters Nucleus van de andere zijde (f. vestibulo-mesencephalicus

cruciatus), en zijn ontaarding veroorzaakt eveneens manegebeweging naar de gezonde zijde. De laterale bundel is vermoedelijk afkomstig uit de proximodorsale deelen van het Deiters-Complex.

Verder hebben wij leeren kennen een 3 tal afdalende bundels in het L.B. systeem, waarvan er twee gelegen zijn in het mediale deel van den A.L.B. en een latero-ventraal van den F.D.A. Alle 3 bundels ontstaan ongetwijfeld in het kern complex van de achterste commissuur. De meest mediale in den A.L.B. is een bundel, die ontaard gevonden werd aan de geopereerde zijde in die gevallen, waarbij t.g.v. een laesie oraal van de roode kern manegebeweging naar de zieke zijde optrad. Daarom schijnt het weinig gewaagd te onderstellen, dat deze bundel — tot de medulla oblongata te vervolgen — den centrifugalen arm vertegenwoordigt van den reflexboog, op de functie waarvan het bewegingsevenwicht in het horizontale vlak berust en waarvan het vestibulair-apparaat in ieder geval een uiterst belangrijke bron van prikkels is. Deze commissuro-medullaire bundel zou dus, in de nomenclatuur van Sherrington, de „final common path" zijn voor reflectorische beweging in het horizontale vlak naar dezelfde zijde. De preparaten schijnen er op te wijzen dat deze bundel gedeeltelijk in het ventrale deel van de achterste commissuur kruist. Daar mijne Marchi-preparaten niet toelaten, een oordeel te vormen omtrent het nauwkeurig verloop binnen het commissuurcomplex, heb ik mij in het schema aan de door de Lange bevestigde gegevens van Ramon y Cayal gehouden.

Aan iedere zijde van de middellijn hebben wij leeren kennen 2 centri-petale bundels, die diezelfde beweging doch naar de gezonde zijde beheerschen.

Ten opzichte der locomotie in het vlak, loodrecht op de lengte-as van het dier, dus rolbeweging, vinden wij een analoge verhouding, in zooverre als ook hier aan beide zijden van de raphe in den F. D. A. 2 opstijgende bundels gevonden worden, waarvan een laesie (resp. opstijgende ontaarding) rolbeweging veroorzaakt. Beide bundels zijn uit het Deiters-complex derzelfde zijde afkomstig (in afwijking der bundels voor de beweging in het horizontale vlak, waarvan de meest volumineuse in de medulla de raphe kruist).

Het meest laterale deel schijnt in het bijzonder met rolbeweging naar de zieke zijde in verband te staan, terwijl de meest mediale vezelen met die voor rolling naar de gezonde zijde te doen hebben. Deze bundels eindigen in overeenstemming met Winkler en van Gehuchten in de streek der IV kernen en het distale deel der III kernen.

De centrifugale arm van dezen reflexboog kwam in mijne experi-

menten niet duidelijk ter waarneming. Volgens een tweetal mijner serieën, vervaardigd van katten, bij welke een verwonding in de streek der kernen der achterste Commissuur was aangebracht, zoude de bundel, lateraal van den A. L. B., die afdalend tot de IV kern en nuc. reticularis centralis ontaardt, zeer wel als zoodanig kunnen worden vermoed. Ik moet mij echter de noodige reserve voorbehouden omtrent de vraag, of zulk een centrifugale bundel bestaat, die met rolbeweging in verband staat.

Een grooter aantal proefdieren alleen kan beslissing geven. Of, en welke, functie de f. interstitio-spinalis ten opzichte der dwangbewegingen vervult, daaromtrent kan ik mij evenmin uiten.

Plantkunde. — De Heer Moll biedt eene mededeeling aan van den Heer C. van Wisselingh: „*Over den nucleolus en de karyokinese bij Zygnema.*"

(Mede aangeboden door den Heer F. A. F. C. Went).

Terwijl *Spirogyra* zeer dikwijls heeft gediend als object voor het onderzoek van de kern en de kerndeeling, hebben, voor zoover mij bekend, tot nu toe nog slechts twee onderzoekers daarvan bij *Zygnema* een studie gemaakt. Dat deze laatste alg meer met rust is gelaten, daarover behoeft men zich niet te verwonderen. De afmetingen der cellen en kernen zijn zooveel kleiner dan die der dikste *Spirogyra*-soorten, dat het te verwachten is, dat bij het karyokinetisch onderzoek zich nog grootere moeilijkheden zullen voordoen dan bij *Spirogyra*. Dit is inderdaad het geval en bij de bestudeering der karyokinese ben ik dan ook bij *Zygnema* niet zoo in de details van dit proces kunnen doordringen dan bij verschillende soorten van het geslacht *Spirogyra*.

Het eerst werd de karyokinese bij *Zygnema* bestudeerd door Mabel L. Merriman [1]). De naam van de onderzochte soort kon door haar niet met zekerheid worden vastgesteld, omdat geen zygosporen ter harer beschikking waren. In hoofdzaak leidde het onderzoek tot de volgende resultaten.

Bij *Zygnema* wordt volgens schrijfster in de kern geen lichaam gevonden, dat met de nucleolen der hoogere planten overeenkomt. In het midden van de kern bevindt zich een centraal lichaam, dat door het grootste deel der chromatinekorrels gevormd is, terwijl de

[1]) Mabel L. Merriman, Nuclear division in Zygnema, Reprinted from The Botanical Gazette, 41, Jan. 1906, p. 43—53.

rest in het peripherische netwerk tusschen het centrale lichaam en den kernwand is gelegen. Gedurende de karyokinese verdeelt het centrale lichaam zich in vele lichaampjes, terwijl de korrels in het netwerk grooter worden. Op deze wijze ontstaan 20 of meer meest losse chromosomen. Een spirem wordt niet gevormd. De chromosomen komen in een kring om het centrum te liggen. De kernwand lost op. Dan komen de chromosomen dichter bij elkaar, vereenigen zich tot 4 tot 6 tetraden of groepen van vier, die in twee dicht bij elkaar liggende, evenwijdige vlakken een plaats verkrijgen. De chromosomen dezer beide vlakken gaan van elkaar. Overlangsche splijting heeft niet plaats. De groepen van vier verdeelen zich nu in kleinere groepen, die twee ringen vormen. Daarna wordt het centrale lichaam gevormd, waaraan gewoonlijk de meeste chromosomen deelnemen. Ook ontstaat weder een kernwand. Men neemt dochterkernen waar met vele tetraedrische korrels, met meerdere massa's en met een enkele massa.

Door Eud. Escoyez [1]) werd de kern en de karyokinese bij een *Zygnema* bestudeerd, waarvan hij veronderstelde, dat ze een andere soort was dan de door Miss Merriman onderzochte, maar waarvan hij ook den soortnaam niet kon vaststellen.

Escoyez kwam tot geheel andere resultaten dan Miss Merriman. Volgens hem kan men bij de rustende kern een netwerk onderscheiden, een gewonen nucleolus en een kernwand. Zelden komen in de kern twee nucleoli voor. Volgens Escoyez bevindt de nucleolus zich in een holte (cavité périnucléolaire), die door een zeer dunne membraan begrensd is. Hij acht het echter mogelijk, dat deze holte bij het fixeeren ontstaan is. De nucleolus is volgens hem meest spherisch en homogeen, doch in sommige gevallen vertoont ze een onregelmatigen, zeer afwijkenden vorm.

Gedurende de prophase der karyokinese ontstaan volgens Escoyez dikkere deelen in het netwerk, dat een lossere structuur vertoont. Ten slotte hebben zich 30 tot 40 chromosomen gevormd, die op staafjes gelijken.

De chromosomen ontstaan direct uit het netwerk, dat niet eerst een kluwen vormt. De nucleolus neemt morphologisch geen deel aan de vorming der chromosomen. Zijn vorm ondergaat wijzigingen en ten slotte lost hij geheel op. Escoyez vermeldt, dat de kernspoel binnen de kernholte dringt, en dat de chromosomen vervolgens bij den aequator een ring vormen. Daarna vindt overlangsche splijting plaats en verplaatsen de gehalveerde chromosomen zich naar

[1]) Eud. Escoyez, Le Noyau et la Caryocinèse chez le Zygnema, Extrait de la Revue „La Cellule", t. XXIV, 2d fasc. 1907, p. 355—367.

de beide polen der kernspoel, die zich bij de chromatophoren bevinden. Ze pakken zich daar samen tot plaatvormige lichamen. Later worden ze ten getale van 30 tot 40 weder zichtbaar. Langzamerhand vormt zich een netwerk, dat met dat van de rustende kern overeenkomt. De nucleolus is volgens Escoyez eerst een klein lichaampje, dat langzamerhand grooter wordt. Zijn vorming is onafhankelijk van de chromosomen.

Het doel van Escoyez's onderzoek was niet alleen de resultaten van Miss Merriman te controleeren, die zeer afwijken van de resultaten, die in het algemeen bij karyokinetisch onderzoek zijn verkregen, maar ook de beantwoording van de vraag of *Zygnema*, wat den nucleolus en de karyokinese betreft, overeenkomt met *Spirogyra*, alwaar volgens Escoyez J. Berghs [1]) heeft vastgesteld, dat de twaalf chromosomen uitsluitend uit den nucleolus ontstaan. Zooals uit het bovengemelde reeds blijkt, leverde het onderzoek van Escoyez in beide opzichten een negatief resultaat op. Zijn resultaten verschillen zeer van die van Miss Merriman en ook van de door Berghs bij *Spirogyra* verkregene.

Wat dit laatste betreft, merk ik op, dat de meeningen der onderzoekers over den nucleolus en de karyokinese bij *Spirogyra* zeer uiteenloopen en dat juist tegen de gevolgtrekkingen van Berghs ernstige bedenkingen kunnen geopperd worden. [2])

Het doel van mijn eigen onderzoek was vooral de beantwoording van de vraag naar de overeenkomst van beide geslachten, wat de nucleolen en de karyokinese betreft, waarvan ik reeds bij een vijftal *Spirogyra*-soorten een volledige studie heb gemaakt. De resultaten, bij drie dikke species verkregen, zijn vroeger door mij beschreven geworden, [3]) die van twee dunnere moeten nog worden gepubliceerd.

Bij de bepaling van den soortnaam der door mij onderzochte *Zygnema*, waarvan ik ook de zygosporen te mijner beschikking had, kwam ik tot het resultaat, dat ik *Zygnema cruciatum* in handen had.

De methode van onderzoek was in hoofdzaak dezelfde als die ik vroeger met succes bij *Spirogyra* en andere planten heb toegepast,

---

[1]) J. Bergh, Le Noyau et la Cinèse chez le Spirogyra, Extrait de la Revue „La Cellule", t. XXIII, 1er fasc. 1906, p. 55—85.

[2]) C. van Wisselingh, Ueber die Karyokinese bei Oedogonium, Beihefte zum Botan. Centralblatt. Bd. XXIII (1907), Abt. I. pag. 152 en volg.

[3]) C. van Wisselingh, Ueber den Nucleolus von Spirogyra, Bot. Zeitung, 1898, Heft XI/XII, p. 195. — Ueber Kernteilung bei Spirogyra, Flora, 1900, 87. Bd. 4. Heft, p. 355. — Untersuchungen über Spirogyra, Bot. Zeitung, 1902, Heft VI, p. 115. — Ueber abnormale Kernteilung, Bot. Zeitung, 1903, Heft X/XII p. 201.

nl. fixeeren met FLEMMING's mengsel en behandeling met chroomzuur. Een kleine wijziging bracht ik in de methode aan, waardoor het onderzoek bij *Zygnema* gemakkelijker werd. De vele vetbolletjes in het cytoplasma kunnen nl. de bestudeering der kernen soms zeer belemmeren. Hierom fixeerde ik met absoluten alcohol, liet daarna het materiaal gedurende eenige dagen op aether staan, bracht het vervolgens weder in absoluten alcohol en verving dezen door gedistilleerd water. Ten slotte werd het materiaal in FLEMMING's mengsel gebracht, waarin het eenige dagen bleef, nl. zoolang tot bij behandeling met chroomzuur het gewenschte resultaat verkregen werd, d. w. z. langzame oplossing van het cytoplasma en de chromatophoren en isoleering der kernfiguur. Deze lost dan vervolgens langzamerhand op, waarbij sommige meer resistente deelen zeer duidelijk waarneembaar worden. Samentrekking of samenvloeiing van den protoplast mag niet plaats vinden. Is dit het geval, dan is het materiaal tengevolge van verkeerde toepassing der methode, onbruikbaar. De sterkte der chroomzuuroplossing, die ik liet toevloeiien was 10 of 25 %. Soms werd het chroomzuur, wanneer het voldoende ingewerkt had, met gedistilleerd water weggewasschen en werden de praeparaten blauw gekleurd door Brillantblau extra grünlich.

De voorafgaande behandeling met alcohol en aether leverde wel voordeel, doch geen nadeel op. Het hinderlijke vet was verwijderd en het kwam mij voor, dat de fixatie der kernen bij Zygnema nog beter was dan bij directe inwerking van FLEMMING's mengsel. Een holte om den nucleolus, door ESCOYEZ cavité périnucléolaire genoemd, waarover ook in andere gevallen meeningsverschil bestaat, wat haar voorkomen in de levende objecten betreft, werd door mij niet waargenomen. Op grond hiervan neem ik aan, dat in het levende materiaal zoodanige holte niet voorkomt, wat overeenkomt met vroeger door mij bij andere planten verkregen resultaten.

Rustende kern. De kern bevindt zich in het midden van de cel tusschen de beide chromatophoren en is in de lengte gestrekt. Bij de rustende kern kan men de volgende onderdeelen onderscheiden: den kernwand, het kernskelet, vormende een netwerk, bestaande uit korrelvormige lichaampjes door fijne draadjes verbonden en den nucleolus. Een rustende kern met twee nucleolen werd nimmer door mij waargenomen. Omtrent den kernwand en het kernskelet valt niets bijzonders op te merken. Wat het laatste betreft, is er evenmin als in andere gevallen grond om aan te nemen, dat de korrels en de verbindingen er tusschen chemisch verschillen.

De nucleolus verdient onze bijzondere aandacht. Bij oppervlakkige beschouwing zou men kunnen meenen met een nagenoeg spherisch

lichaam te doen te hebben, waaraan niets bijzonders is op te merken. Bij meer nauwkeurige beschouwing, zelfs vóór de inwerking van het chroomzuur, kan men soms aan den nucleolus een paar puntjes onderscheiden. Bij inwerking van chroomzuur worden die veel beter waarneembaar en blijken het kleine lichaampjes te zijn, die soms op korte staafjes gelijken. Ze bevinden zich aan de peripherie van den nucleolus, gewoonlijk tegenover elkaar en schijnen dikwijls halverwege in de hoofdmassa weggedoken. Al naar gelang een meer geconcentreerde of een slappere chroomzuuroplossing gebruikt wordt, lost nu eens het kernskelet, dan weder de hoofdmassa van den nucleolus wat eerder op. In beide gevallen echter bieden de beide lichaampjes langer weerstand. Gedurende het oplossingsproces neemt men waar, dat de beide lichaampjes door een draad verbonden zijn, die meestal dwars door den nucleolus loopt en recht of weinig gebogen is, maar ook sterk gebogen kan zijn. Wanneer het kernskelet is opgelost en het chroomzuur ook op de hoofdmassa van den nucleolus in sterke mate oplossend heeft ingewerkt, kan men den draad, die de beide lichaampjes verbindt, onderscheiden, en wanneer de preparaten bovendien met Brillantblau extra grünlich gekleurd worden, is alles nog duidelijker en gemakkelijker waar te nemen. De beide lichaampjes zijn donkerblauw gekleurd, de draad, die ze verbindt, lichter en de rest van den nucleolus licht blauw. Heeft het chroomzuur langer ingewerkt, dan is alleen de draad met de beide lichaampjes nog aanwezig; na nog langere inwerking vindt men alleen laatstgenoemde en ten slotte blijken ook deze opgelost te zijn. Vooral na kleuring met brillant Blau extra grünlich is dit alles duidelijk waar te nemen.

In elk praeparaat, dat ik maakte, heb ik de bovenvermelde waarnemingen tientallen keeren bevestigd gevonden, zoodat ik er dan ook niet aan twijfel, dat de nucleolus bij *Zygnema* geen nucleolus is, zooals bij hoogere planten gevonden wordt, maar dat ze evenals de nucleolen bij *Spirogyra*-soorten iets bijzonders bevat. Bij *Spirogyra* zijn dit twee gewonden draden of een draadwerk of netwerk, bij *Zygnema cruciatum* zijn het twee korte lichaampjes door een draad verbonden of wel een draad met twee verdikte uiteinden.

De hoofdmassa van den nucleolus bij *Zygnema* beschouw ik als identisch met de stof, die bij *Spirogyra* nevens de draden of het draad- of netwerk in den nucleolus voorkomt. De vraag of de nucleolus bij *Zygnema* evenals bij *Spirogyra* een wand bezit, heb ik niet kunnen beantwoorden.

Enkele nucleolen schenen niet volkomen aan de bovengenoemde beschrijving te beantwoorden, doch ik kan niet met zekerheid zeggen.

of ik inderdaad met afwijkingen te doen had. Zeer abnormale nucleolen zooals door Escoyez bij de rustende kern waargenomen zijn, heb ik nimmer aangetroffen, zoodat de vraag bij mij rijst, of zulke nucleolen bij het fixeeren ontstaan zijn, evenals de perinucleolaire holte, of misschien van pathologischen aard zijn.

Karyokinese. Bij de bestudeering der karyokinese van *Zygnema* lag het voor de hand na te gaan, hoe de draad met de beide verdikte uiteinden, die de nucleolus bevat, zich zou gedragen. Bij *Spirogyra crassa* toch heb ik de veranderingen der beide nucleolusdraden gedurende de karyokinese zonder onderbreking kunnen vaststellen. Bij *Zygnema* is mij dit niet mogen gelukken. De waarnemingen zijn er zooveel minutieuser en met zooveel meer moeilijkheden verbonden, dat ik na eenige vergeefsche pogingen van de bestudeering der veranderingen van den in den nucleolus voorkomenden draad heb moeten afzien. Over dit belangrijke punt kan ik dus geen verdere mededeelingen doen.

Bij den aanvang der karyokinese verkrijgt het kernskelet een wat grovere en lossere structuur; overal ontstaan door samenpakking partijen, die sterker verdikt zijn, terwijl de mazen wijder worden. De nucleolus verkrijgt een onregelmatigen vorm en schijnt geheel op te lossen. Door meerdere samenpakking van het kernskelet ontstaan parelsnoervormige draden. De kernwand is dan nog waarneembaar. In latere stadiën is deze opgelost en heeft het kernskelet een aantal korte, dikke lichaampjes gevormd, die onderling door fijne draadjes verbonden zijn. Intusschen is uit het om de kern verzamelde cytoplosma een flink ontwikkelde kernspoel ontstaan, waarvan de spitse polen tot de chromatophoren reiken. Het kernskelet trekt zich nu meer en meer op het aequatoriale vlak terug, zoodat ten slotte te midden van de kernspoel zich een plat, rond lichaam bevindt, dat door de spoelvezels omgeven is. Dit is de kernplaat. Ze is uit een aantal kleine lichaampjes samengesteld, die op korte, dikke stukjes draad en klompjes gelijken en die door fijne verbindingen met elkaar verbonden zijn, innig samenhangen of zich met elkaar vereenigd hebben. Hun aantal is niet te bepalen. Duidelijk waarneembare, goed gevormde chromosomen, zooals bij sommige *Spirogyren* ten getale van 12 of 6 voorkomen, komen bij *Zygnema* niet voor. Wil men de kleine, korte lichaampjes, die zich in de kernplaat bevinden, in overeenstemming met de gebruikelijke nomenclatuur chromosomen noemen, dan is daartegen geen groot bezwaar. De massa, waaruit het kernskelet bestaat, schijnt aanmerkelijk geringer dan die van het kernskelet der rustende kern.

Een ringvormige kernplaat komt bij *Zygnema cruciatum* niet voor,

Miss MERRIMAN en ESCOYEZ meenen bij *Zygnema* ringvormige kernplaten gezien te hebben, doch ik geloof, dat hierbij gezichtsbedrog in het spel is. Wanneer men een kernplaat op de kant ziet, kan het soms schijnen of men met een ring te doen heeft, doch beziet men ze daarna van ter zijde, zooals bij toepassing der chroomzuurmethode mogelijk is, dan wordt onmiddellijk alle twijfel weggenomen Tot ditzelfde resultaat kwam ik bij *Closterium* [1]), alwaar LAUTERBORN [2]) een ringvormige kernplaat aanneemt.

De kernplaat verdeelt zich door overlangsche splijting in twee helften, die zich van elkaar verwijderen. Aanvankelijk wordt hunne structuur dichter. Wanneer ze met behulp van chroomzuur geïsoleerd worden en omvallen, gelijken het min of meer ronde plaatjes, die wat gestippeld schijnen tengevolge van meer of minder dichte plaatsen. Deze kernplaathelften ontwikkelen zich tot de dochterkernen, die een wand verkrijgen en dientengevolge een scherpe begrenzing vertoonen. Wanneer de kernwand optreedt, is moeilijk aan te geven. De dichte structuur der kernplaathelften maakt weder plaats voor een lossere en ten slotte heeft zich weder een fijn netwerk binnen de kernmembraan uitgesponnen, dat op dat van de rustende kern gelijkt. Gedurende de geheele karyokinese vormt het kernskelet een samenhangend geheel. Wanneer weder een lossere structuur optreedt, verschijnen spoedig ook de nucleolen. Aanvankelijk onderscheidt men in het kernskelet vele kleine, meer of min bolvormige en onregelmatige massa's, die zich langzamerhand tot enkele grootere vereenigen en ten slotte een enkele spherische massa in het midden van de kern vormen. Deze voorstelling van het ontstaan van den nucleolus wijkt zeer af van de door ESCOYEZ gegeven beschrijving, doch komt overeen met hetgeen men bij *Spirogyra* waarneemt, alwaar ook vele nucleolen tot een enkele samenvloeiën.

Wat de ontwikkeling en verplaatsing der dochterkernen betreft, valt bij *Zygnema cruciatum* nog iets bijzonders op te merken. Bij *Spirogyra* en in andere gevallen begeven de kernplaathelften zich naar de polen der kernspoel, alwaar ze zich tot dochterkernen ontwikkelen. Bij *Zygnema cruciatum* heeft die ontwikkeling eerder plaats. Voordat de polen bereikt zijn, hebben de dochterkernen reeds een wand en vertoonen dientengevolge een scherpe begrenzing, terwijl de nucleolen reeds tot enkele zijn samengevloeid. De spoelvezels liggen onmiddellijk tegen de dochterkernen. Tusschen de kernplaat-

---

[1]) C. VAN WISSELINGH, Ueber Kernstruktur und Kernteilung bei Closterium, Beih. zum Bot. Centralbl., Bd. XXIV (1912), Abt. I. p. 429.

[2]) R. LAUTERBORN, Untersuchungen über Bau, Kernteilung und Bewegung der Diatomeen, 1896, Fig. 68.

helften neemt de spoel in omvang zeer toe, doordat de spoelvezels langer worden en zich buitenwaarts buigen. Bij het einde der karyokinese verschuift de spoel en maakt ze dikwijls een zwenking, zoodat haar lengteas met de lengteas van de cel een hoek maakt. De dochterkernen komen tegen de chromatophoren, die zich in tweeën deelen. Ze verkrijgen een plaats tusschen de nieuwe chromatophoren der dochtercellen. De dwarswand ontwikkelt zich op dezelfde wijze als bij *Spirogyra*. Ze ontstaat bij den lengtewand en groeit naar binnen voort tot de cel in tweeën is gedeeld. De deeling der chromatophoren geschiedt niet immer na de kerndeeling. Niet zelden treft men cellen met 3 of 4 chromatophoren aan.

Samenvatting der resultaten.

1. De nucleolus bezit bij *Zygnema cruciatum* evenals bij *Spirogyra* een bijzondere structuur. Ze bevat een draad met twee verdikte uiteinden of wel twee lichaampjes, die door een dunneren draad verbonden zijn.

2. Bij het begin der karyokinese lost de nucleolus op. Of evenals bij *Spirogyra* morphologische elementen achterblijven, die bij de karyokinese een rol spelen, heb ik niet kunnen vaststellen, doch ik acht zulks waarschijnlijk.

3. Een perinucleolaire holte (cavité périnucléolaire Escoyez) komt in levende exemplaren van *Zygnema cruciatum* niet voor.

4. Bij *Zygnema* ontstaan de chromosomen, korte draadvormige stukjes of klompjes, uit het kernskelet, wat ook Escoyez aanneemt, en niet uit den nucleolus, zooals Miss Merriman gelooft.

5. De chromosomen blijven gedurende de karyokinese voortdurend met elkaar verbonden.

6. Bij *Zygnema cruciatum* vormen de chromosomen geen tetraden, zooals Miss Merriman bij *Zygnema* meent vastgesteld te hebben.

7. De kernwand lost op, maar dit gaat niet gepaard met een binnendringen van spoelvezels in de kern of kernholte.

8. De kernplaathelften ontstaan, zooals ook Escoyez aanneemt door overlangsche splijting van de kernplaat en niet door groepeering van de chromosomen in twee evenwijdige vlakken zonder splijting, zooals Miss Merriman aanneemt.

9. De kernplaat is bij *Zygnema cruciatum* schijfvormig en niet ringvormig, zooals Miss Merriman en Escoyez bij *Zygnema* meenen waargenomen te hebben.

10. Het kernskelet der dochterkernen ontwikkelt zich uit de kernplaathelften.

11. Bij de vorming der nucleolen heeft samenvloeiing van vele kleinere tot een enkelen plaats.

12. Bij *Zygnema cruciatum* ontwikkelen de kernplaathelften zich reeds tot dochterkernen binnen de kernspoel, voordat ze de polen bereiken. Het tusschen de dochterkernen liggende deel der spoel neemt in omvang toe, waardoor de spoel een eigenaardige gedaante bekomt.

De resultaten van Miss MERRIMAN, ESCOYEZ en van mijzelf loopen zeer uiteen. Voor een deel kan dit toegeschreven worden aan het feit, dat verschillende *Zygnema*-soorten zijn onderzocht. Voor een grooter deel moet het aan andere oorzaken worden toegeschreven, inzonderheid aan de verschillende interpretatie der waarnemingen. Echter zijn ook de waarnemingen zelf soms verschillend en wellicht niet immer volledig. Ook kunnen fixeermiddel en methode van onderzoek er toe bijdragen, dat verschillende onderzoekers tot uiteenloopende resultaten komen. Door ESCOYEZ werd b.v. een perinucleolaire holte waargenomen, door mij, die een ander fixeermiddel gebruikte, niet. Miss MERRIMAN en ESCOYEZ meenen ringvormige kernplaten gezien te hebben, terwijl ik, die een methode toepaste, waarbij de kernplaten zoowel op de kant als van ter zijde konden waargenomen worden, tot een ander resultaat kwam.

Het komt mij wenschelijk voor, dat de verschillende onderzoekers hunne waarnemingen bij *Zygnema* trachten aan te vullen en over meer soorten uit te breiden en ook verschillende methoden van onderzoek toepassen. Ook zou uitwisseling van materiaal van groot nut kunnen zijn. Een en ander zou kunnen bijdragen om tot overeenstemming te komen, die anders niet licht bereikt zal worden.

Scheikunde. — De Heer HOLLEMAN biedt eene mededeeling aan van den Heer E. H. BÜCHNER: „*Colloïden en phasenleer*".

(Mede aangeboden door den Heer F. A. H. SCHREINEMAKERS).

De vraag, of men op systemen, waarin een colloïd voorkomt, den phasenregel toepassen kan, en zoo ja, op welke wijze, is meermalen onderwerp van discussie geweest. Sommige onderzoekers zijn tot de slotsom gekomen, dat het niet geoorloofd is; de meesten echter gelooven, dat men het wel doen kan, mits onder zekere beperkingen. Zoo moet men b.v. stelsels, waarin niet-omkeerbare reacties plaats grijpen, uitsluiten [1]). Het zijn PAWLOW [2]) en JONKER [3]), die het diepst

[1]) HENRI, Z. phys. Chem. **51**, 31.

[2]) Z. phys. Chem. 75, 48.

[3]) Kolloid-Zeitschrift **8**, 15.

op de zaak ingegaan zijn. Beide beschouwen een colloïd als een tweephasige stof; doch terwijl JONKER den gewonen regel behoudt, voert PAWLOW bij de afleiding van den phasenregel een nieuwe variabele in. Hij kiest daarvoor de specifieke oppervlakte eener phase, d. i. de verhouding van haar oppervlak tot haar hoeveelheid en geeft den phasenregel dan natuurlijk den vorm

$$F = n + 3 - r,$$

zonder een practische toepassing daarvan te maken, of de juistheid door eenig experimenteel gegeven te bewijzen. Het is trouwens gemakkelijk in te zien, dat dit laatste nooit zal gelukken, aangezien het aantal vrijheden juist even groot gevonden wordt, als men den gewonen phasenregel toepast, doch dan het colloïd als één phase opvat. Nemen we b.v. een oplossing van gelatine in evenwicht met haar damp bij een bepaalde temperatuur; daar $n = 2$ is, vindt PAWLOW, $r = 3$ stellend, dat het stelsel nog één vrijheid heeft. Beschouwen we de oplossing als één phase, en passen we den phasenregel zonder uitbreiding toe, dan volgt uit $F = n + 1 - r$ (1, omdat de temperatuur bepaald is) eveneens $F = 1$, omdat nu $r = 2$ genomen wordt. Welke der beide formules men toepassen moet, kan derhalve niet door het resultaat van het experiment worden uitgemaakt, doch moet uit overwegingen a priori afgeleid worden; men moet zich afvragen, of werkelijk een nieuwe onafhankelijk veranderlijke ingevoerd moet worden, en of een colloïd wel uit twee phasen bestaat. Met betrekking tot deze vragen is door JONKER het standpunt ingenomen, dat noch de oppervlaktespanning, noch eenige andere grootheid als nieuwe variabele in aanmerking behoort te komen en derhalve de gewone regel behouden kan blijven. Men vindt dan, een colloïdale oplossing als twee phasen beschouwende, ceteris paribus, één vrijheid minder dan bij een gewone oplossing, en JONKER meent dit te bevestigen door het ontbreken — bij typische colloïden — van kookpuntsverhooging en daarmee samenhangende grootheden. Uit de formule $F = n + 3 - r$ zou toch volgen, dat het kookpunt van de concentratie afhankelijk is, terwijl uit $F = n + 2 - r$ afgeleid wordt, dat het kookpunt niet met de concentratie verandert, hetgeen met de waarneming overeenstemt.

Op deze vragen wordt nu m.i. nieuw licht geworpen, indien we de zaak van een standpunt bezien, dat in de laatste jaren, vooral door EINSTEIN en PERRIN, naar voren gebracht is. Gaan we uit van EINSTEIN's uitspraak [1]), dat een opgelost molecuul zich van een gesuspendeerd lichaam *uitsluitend* door de grootte onderscheidt, en dat

[1]) Ann. d. Phys. [4] **17**, 549.

men niet kan inzien, waarom een aantal gesuspendeerde lichamen niet even goed een osmotischen druk zouden bewerken als een aantal opgeloste moleculen. Hoe vruchtbaar deze opvatting in PERRIN's handen geworden is, behoeft stellig niet meer uiteengezet te worden. Er zij slechts aan herinnerd, dat PERRIN [1]) juist met behulp van beschouwingen over den osmotischen druk tot een formule voor de verdeeling eener suspensie onder invloed van de zwaartekracht kwam, die door het experiment volkomen bevestigd werd. Mocht men tegen zijne afleiding bezwaren hebben, LORENTZ [2]) heeft er op gewezen, dat de formule ook volkomen streng af te leiden is. Bovendien vinden we in het Lehrbuch der Thermodynamik van VAN DER WAALS—KOHNSTAMM [3]) dezelfde formule op weer andere wijze ontwikkeld; de laatstgenoemden passen feitelijk een voor gewone verdunde oplossingen streng afgeleide formule op PERRIN's suspensies toe, waarbij zij slechts die veranderingen aanbrengen, die noodig en geoorloofd zijn door het feit, dat de eene component zoo'n reusachtig moleculairgewicht heeft. Uit dit alles blijkt wel voldoende, dat inderdaad gesuspendeerde korrels mogen behandeld worden als enorm groote moleculen.

Het is nu slechts een kleine stap tot de opvatting, die ik hier voorstel, n.l. dat de colloïde stoffen als één phase beschouwd moeten worden, zoo goed als een oplossing van suiker in water één phase is. Bepalen we ons voorloopig tot de sols, toestanden, die gewoonlijk als suspensies of emulsies worden beschouwd. Voor deze leidt de gegeven opvatting tot de gevolgtrekking, dat zij wel degelijk een dampdrukvermindering vertoonen, dat dus het kookpunt met de concentratie verandert, maar tevens verklaart zij, dat die verandering uiterst klein zijn moet, omdat het moleculairgewicht — of wat we hier als zoodanig kunnen beschouwen, n.l. het gewicht der in de vloeistof zwevende deeltjes — zoo groot is. Met het experiment is de voorgedragen onderstelling dus in overeenstemming, zoo goed als die van JONKER; wellicht zijn bijzonder nauwkeurige waarnemingen bij colloïden als tannine, dus met niet al te groot molecuiairgewicht, in staat opheldering hierover te geven. Ook de zwaveloplossingen van SVEN ODÉN [4]), die scherp en reversibel smelten, lijken mij een gunstig object voor bepaling van de vriespuntsverlaging of misschien nog beter den osmotischen druk.

---

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. 8e Sér. T. 18.

[2]) Chem. Weekbl. 7, 827.

[3]) Deel II, p. 567.

[4]) Z. phys. Chem. 80, 709.

Klaarblijkelijk moet, in deze opvatting, ook PLANCK's meening [1]), dat men in de verandering der dampspanning een middel hebben zou, om tusschen emulsie en werkelijke oplossing te onderscheiden, vervallen. Een emulsie moet nl. eveneens dampspanningsverlaging geven, doch dezé zal zoo klein zijn, dat zij aan de waarneming ontsnapt.

Het is merkwaardig, dat wie zich experimenteel met deze vraagstukken bezig hielden, steeds gewerkt hebben, alsof het colloïd één phase was, terwijl zij, ten minste in den laatsten tijd, toch theoretisch overtuigd waren, dat het uit twee phasen bestaan moest. Een frappant voorbeeld vinden we bij JONKER in zijn tweede verhandeling [2]). Deze onderzoeker beschouwt een oplossing van tannine in water als tweephasig; voegt hij daaraan tot een bepaald bedrag aether toe, dan neemt hij een splitsing in drie vloeistoflagen waar, waarvan hij de samenstelling bepaalt, en die resp. 0.5, 3.1 en 44.3% tannine blijken te bevatten. Thans noemt hij dit stelsel, bij bepaalden druk en temperatuur, invariant, omdat het uit drie componenten en drie phasen bestaat. M. i. volkomen juist, maar, wanneer men tannine in water als twee phasen opvat, waarom is dan tannine in water met eenige procenten aether erbij, plotseling één phase geworden? [3])

Dat mijn voorstelling tegen de tegenwoordig algemeen gangbare lijnrecht indruischt, zal ieder, die bijv. OSTWALD's Kolloïdchemie kent, inzien. Oorzaak daarvan is, geloof ik, dat men er langzamerhand toe gekomen is, om de begrippen „heterogeen" en „meerphasig" te vereenzelvigen; zoo schrijft bijv. OSTWALD [4]): colloïde systemen, in 't bijzonder colloïdale oplossingen, behooren tot de stelsels, die door de physische chemie meerphasig *of* heterogeen genoemd worden, en FREUNDLICH [5]) sluit zich daarbij aan met de opmerking, dat het doelmatiger is, stelsels van twee componenten in 't algemeen als tweephasig te beschouwen: ware oplossingen, speciaal de verdunde, zijn dan grensgevallen, die men als éénphasig opvatten kan. Deze voorstelling, wier consequentie is, dat een keukenzouteplossing twee phasen telt, ja, dat de eene phase eenvoudig uit afzonderlijke moleculen bestaat, is de grond van het verschil tusschen OSTWALD en FREUNDLICH eenerzijds, en mij anderzijds. Met betrekking tot dit punt zou ik willen wijzen op wat BAKHUIS ROOZEBOOM zoo helder

[1]) Thermodynamik, § 223, 3e dr., p. 205.

[2]) Kolloïd-Zeitschr. **10**, 126.

[3]) Het zal duidelijk zijn, dat ik dan ook JONKER's bepaling van het kritisch mengpunt der beide aetherarme phasen, wèl bewijskracht toeken.

[4]) Grundriss der Kolloidchemie, 3e druk, p. 23.

[5]) Kapillarchemie, p. 308.

uiteengezet heeft[1]), n.l. dat het begrip homogeen slechts relatief is, en dat wat wij een homogeen systeem noemen, slechts dien naam verdient wegens de kleinheid der moleculen en de grofheid onzer waarnemingen. Wanneer hij dan later het phasebegrip definieert, dan spreekt hij van homogene toestanden, (het is nu duidelijk, wat daarmee bedoeld wordt), en verder van de innerlijk gelijke, doch van elkander in aggregatietoestand, samenstelling of energieïnhoud verschillende verschijningsvormen eener stof. Van aggregatietoestand kan men bij moleculen natuurlijk niet spreken; de energieïnhoud der verschillende moleculen is niet gelijk, zoodat men dan elk molecuul als phase opvatten moest, en er dus evenveel phasen als moleculen zouden zijn. Wil men een meer thermodynamische beschouwing omtrent het begrip phase, dan vindt men die bij VAN DER WAALS—KOHNSTAMM[2]). Daar wordt bij de definitie van phase geëischt, dat er een betrekking zij tusschen de verschillende thermodynamische grootheden, potentialen, druk en temperatuur. Hoe kan daarvan ooit sprake zijn, zoolang we niet een complex hebben, dat uit een groot aantal moleculen bestaat, groot genoeg, om de statistische methoden te mogen toepassen? Dit ver doorvoeren van het begrip phase komt mij derhalve voor, volkomen in strijd te zijn met het begrip zelf, zooals we gewoon zijn, dat toe te passen. Hiermee hangt een andere quaestie samen. Degenen, die op den bodem der tweephasigheid staan, voegen er bij, dat de systemen daardoor gecompliceerd worden, dat het aanrakingsvlak der phasen zoo groot is, en dientengevolge oppervlaktekrachten een rol van beteekenis moeten spelen. Ook dit kan toch slechts doorgaan tot een bepaalde grens; want weder vraag ik, als de eene zgn. phase gevormd wordt door afzonderlijke moleculen — iets wat zeker niet onmogelijk is, als we denken aan de grootte der eiwitmoleculen — wat dan? Gaan dan de wetten voor de oppervlaktewerkingen door, die ons bekend zijn? Het behoeft geen betoog, dat, al komen bij sterk gekromde oppervlakken bijzondere krachten in het spel, deze toch altijd berekend en gemeten zijn voor gevallen, waar we nog met groote aantallen van moleculen te doen hebben, en dat, gaan we tot moleculen over, de gewone attractiekrachten — de a_{12} in de vergelijking van VAN DER WAALS — bij eerste benadering in staat zijn moeten, om de verschijnselen te verklaren.

Natuurlijk wordt in mijne opvatting in zekere mate gebroken met de homogeniteit, als noodwendig element van het phasebegrip. Maar, gelijk gezegd, homogeen is toch slechts relatief; en we ver-

[1]) Heterogene Gleichgewichte I, 9.

[2]) Lehrb. der Thermodynamik II, 11.

plaatsen dus alleen de grens. Ook een emulsie kan ten slotte homogeen zijn, indien we haar slechts niet in al te kleine deelen verdeelen. Hoe ver men daarmee gaan kan, dat hangt van de omstandigheden af. Zoolang men in het gedeelte, dat men afzondert, nog zooveel moleculen — hetzij „echt" opgeloste, hetzij gesuspendeerde korreltjes of vloeistofbolletjes — heeft, dat men daarop statistische methoden toepassen kan, dus gemiddelde waarden van snelheid, energie enz. berekenen mag, zoolang zal men van homogeniteit mogen spreken. Gaat men verder, en zou men ten slotte bijv. één korreltje hebben in een hoeveelheid vloeistof, dan zou men dit heterogeen dienen te noemen. Vandaar dan ook, dat bijv. een stelsel, bestaande uit één oliedruppel, die in een mengsel van water en alcohol zweeft, beslist heterogeen is. Overigens loopt het zooeven opgemerkte in principe op hetzelfde uit als de vraag, hoe een gas is te beschouwen bij zoo groote verdunning, dat zich slechts één molecuul in de volumeëenheid bevindt.

Ik kom dus, kort samengevat, tot de meening, dat wanneer men de vraagstukken, gewoonlijk met den phasenregel behandeld, wil onderzoeken voor het geval dat één der phasen een colloïdale oplossing — welke ook — is, men zich daardoor niet moet laten weerhouden, om den regel in zijn gewone gedaante toe te passen; slechts neme men bij quantitatieve bepalingen de grootte van het molecuul in aanmerking. Wil men echter nagaan, of de zgn. gesuspendeerde deeltjes uitsluitend uit één component bestaan, dan wel — gelijk bijv. de ionen vermoedelijk doen — een mantel van vloeistofmoleculen om zich heen condenseeren, dan zal men waarschijnlijk met den phasenregel niet veel verder komen, en tot andere methoden zijn toevlucht dienen te nemen, zooals die welke bij de zooeven genoemde electrolytische ionen, of ook bij de ionen in gassen in gebruik zijn.

Heb ik mij hierboven tot sols beperkt, in verband met de uitkomsten van een vroeger onderzoek [1]) zie ik voorloopig geen bezwaar, de gegeven beschouwing ook tot gels uit te breiden.

Nadat het bovenstaande geschreven was, kwam mij het Aprilnummer van het Journal of the American Chemical Society in handen, waarin Tolman hetzelfde vraagstuk op een analoge wijze als Pawlow behandelt, doch tot andere uitkomsten geraakt. Ik kom hierop binnenkort op een andere plaats terug.

Anorg. Chem. Laboratorium Universiteit van Amsterdam.

[1]) Wolff en Büchner, deze Verslagen **21**, 988 (Dec. 1912).

Astronomie. — De Heer JULIUS biedt eene mededeeling aan over: *„Uitkomsten van de stralingsmetingen, verricht in het eclipskamp bij Maastricht tijdens de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912".*

Plan van het onderzoek.

De ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912 bood eene zeldzaam gunstige gelegenheid aan tot het bepalen van het totale bedrag aan straling dat afkomstig is van de gansche „zonsatmosfeer", d. i. van het complex van die lagen der zonsmassa, welke gelegen zijn buiten het niveau dat men doorgaans aanduidt als oppervlakte van de fotosfeer.

Ieder deel van de atmosfeer der zon zendt eigen straling uit en verstrooit tevens een deel van het fotosfeerlicht, en de onderstelling ligt voor de hand, dat tot die straling en verstrooiing het meest bijgedragen wordt door de onderste lagen. Nu is bij een totale zonsverduistering het onderste gedeelte van de atmosfeer steeds geheel of gedeeltelijk verscholen achter de maan; tijdens de ringvormige phase van de eclips van April 1912 daarentegen droegen zelfs de alleronderste lagen der atmosfeer aan alle kanten van de schijf nog het hunne bij tot de overgebleven straling. Uit de minimumwaarde nu, waardoor de straling passeert op het oogenblik van centraliteit, moet men een bovenste grenswaarde kunnen berekenen voor het totale bedrag aan energie dat de geheele zonsatmosfeer verstrooit en zelf uitstraalt.

Daar een betrouwbare vaststelling van zulk een bovenste grenswaarde een belangrijk kriterium zou opleveren ter toetsing van fundamenteele begrippen aangaande den aard der fotosfeer, hebben wij bij de inrichting van onze actinometers als hoofddoel voor oogen gehouden, dat het minimum der stralingskromme zoo scherp en duidelijk mogelijk moest worden waargenomen.

Bij vroegere gelegenheden (tijdens de verduisteringen van 1901 te Karang Sago, Sumatra, en van 1905 bij Burgos) hebben wij den loop der totale straling gemeten met behulp van een thermozuil die onmiddellijk aan de zonnestralen was blootgesteld, zonder tusschenkomst van lenzen of spiegels om den bundel te concentreeren. Indien destijds de omstandigheden ons hadden veroorloofd, den juisten vorm van de stralingskromme te vinden, zou het mogelijk geweest zijn uit die gegevens betrouwbare waarden af te leiden voor het stralingsvermogen van de opeenvolgende concentrische zonen der zonneschijf [1]).

[1]) Versl. Afd. Natuurk. XIV, p. 611, 1906.

Ongelukkigerwijs werden de waarnemingen op Sumatra en bij Burgos niet door het weder begunstigd; wij wenschten dus dergelijke metingen nog eens over te doen. De toestellen hadden goed gewerkt en waren blijkbaar gevoelig genoeg geweest om zelfs gedurende de totaliteit nog meetbare aanwijzingen van warmtestraling te geven; immers te Burgos had een opening in de wolken ons gelegenheid gegeven te constateeren dat juist tijdens het midden van de totaliteit het onbedekte deel der corona een straling uitzond, kleiner dan $^1/_{300000}$ van de straling der onverduisterde zon, of ongeveer $^2/_5$ van die der volle maan [1]).

Voor de waarneming der straling bij deze ringvormige verduistering besloten wij dus, in hoofdzaak hetzelfde plan te volgen, doch met enkele wijzigingen in de instrumenten. Ditmaal werd een veel minder laag minimum verwacht. Op grond van de resultaten in Burgos verkregen konden wij vermoeden dat het tusschen $^1/_{10000}$ en $^1/_{1000}$ van de maximale waarde gelegen zou zijn. De galvanometer kon dus minder gevoelig worden genomen, de standvastigheid van het nulpunt verbeterd, en de slingertijd verkort.

Snelheid van aanwijzing toch was een zeer belangrijke eisch, waaraan niet alleen de galvanometer maar ook het instrument dat de straling opneemt moest voldoen, wilde men het minimum nauwkeurig leeren kennen.

Volgens de berekeningen van J. Weeder [2]) zou bij Maastricht de ringvormigheid minder dan een seconde duren. De thermozuil die wij op Sumatra en in Burgos gebruikt hadden, had 10 seconden noodig om in temperatuurevenwicht te komen na plotselinge blootstelling aan een constante stralingsbron, en zou dus te traag zijn om het minimum te bereiken, hoewel snel genoeg aanwijzend, om het grootste deel van de stralingskromme met voldoende nauwkeurigheid te geven.

Beschrijving der instrumenten.

Wij besloten, twee van elkander onafhankelijke stralingsmeters in te richten: een die snel en een die wat langzamer aanwees, beide geschikt om de stralingssterkte te meten van het eerste tot het vierde contact, doch in sommige opzichten elkander aanvullend. Het langzamer werkende toestel bestond uit een thermozuil (dezelfde die vroeger gebruikt was), een spoelgalvanometer van Siemens en Halske met toebehooren, en de noodige weerstandsbanken. De thermozuil

[1]) Versl. Afd. Natuurk. XIV, p. 466, 1905.

[2]) Versl. Afd. Natuurk. XX, p. 984, 1912.

was zeer zorgvuldig tegen alle mogelijke storende invloeden beschut; zij reageerde slechts op de straling die haar bereikte door een lange buis met diaphragma's, parallactisch opgesteld, zoodat zij met behulp van een zoeker gemakkelijk op de zon gericht kon worden gehouden[1]). Door een afzonderlijk onderzoek hadden wij er ons van overtuigd, dat voor temperatuursverschillen tusschen de soldeerplaatsen, niet grooter dan die, welke door vollen zonneschijn veroorzaakt worden, de electromotorische kracht van de thermozuil beschouwd kon worden als volmaakt evenredig aan de bestralingssterkte. De uitwijkingen van den galvanometer van SIEMENS en HALSKE werden visueel waargenomen, door de standen van een scherp lichtbeeld op een doorschijnende schaal te noteeren. Met een permanente nevensluiting van 16 ohm was het instrument juist aperiodisch; 1 millimeter uitwijking beduidde dan 10^{-8} ampère. De uitwijkingen waren evenredig aan de stroomsterkten. De waarnemer had de weerstandsbank bij de hand, teneinde het lichtbeeld op de schaal te houden, en legde het tijdstip van iedere aflezing vast door middel van een *chronographe rattrapante*. Vele aflezingen werden bovendien gemaakt, in den loop van de eclips, bij gedekte thermozuil; het nulpunt bleek dan zeer bevredigend constant te zijn.

De tweede stralingsmeter was er vooral op ingericht, snel aan te wijzen en het middelste deel van de stralingskromme fotografisch vast te leggen. Het toestel bestond uit een bolometer en een spoelgalvanometer met zeer klein traagheidsmoment. Beide deze instrumenten waren ontworpen en vervaardigd door Dr. W. J. H. MOLL, die tevens op den dag der eclips de waarnemingen ermee uitvoerde. De bolometer bestond uit vele reepjes zeer dun platina (Wollastonblik), behoorlijk zwart gemaakt en gemonteerd in den vorm van twee gelijke roostertjes, waarvan er één aan de straling werd blootgesteld. Een zwaar koperen draagstuk waarborgde snelle temperatuuruitwisseling tusschen alle beschaduwde deelen, terwijl een omhulling van slecht-geleidend materiaal beschuttend werkte tegen plotselinge veranderingen van de temperatuur der omgeving. Het geheele toestel was bevestigd aan het uiteinde van een buis met diaphragma's, die door een helper naar de zon moest worden gericht.

De galvanometer bereikte den evenwichtsstand aperiodisch in minder dan 1 seconde, bij een gevoeligheid van 4 millimeters uitwijking voor 1 microvolt, terwijl de nulstand binnen 0,1 mm. standvastig was. Daar het slechts een geïmproviseerd instrument was, gebouwd

[1]) Een beschrijving van het instrument is te vinden in: Total Eclipse of the Sun, May 18, 1901; Reports on the Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra, N°. 4, „Heat Radiation of the Sun during the Eclipse", by W. H. JULIUS (1905).

met het oog op de eischen van deze eclips en nog niet bedoeld voor algemeen gebruik, wenscht Dr. MOLL het model nog te verbeteren en de publicatie van bijzonderheden voorloopig uit te stellen.

Om te bereiken dat ondanks de zeer sterke verandering der stralingsintensiteit gedurende de eclips de galvanometer in de brug voortdurend redelijke uitwijkingen gaf, wijzigde de waarnemer den weerstand in de hoofdgeleiding trapsgewijs, naarmate de verduistering voortschreed, en las telkens de sterkte van den hoofdstroom af op een milliampèremeter; in de brug bleef de weerstand onveranderd. Dat dit maar zeer weinig invloed had op den nulstand van den gevoeligen galvanometer, pleitte voor de symmetrie der opstelling.

Waarnemingen, gedaan met den bolometer.

Gedurende het grootste deel van den tijd der verduistering werden de galvanometer-uitwijkingen slechts visueel waargenomen, maar van 5 minuten vóór tot 5 minuten na de centraliteit werd de beweging van het door den galvanometerspiegel teruggekaatste beeld eener verlichte spleet fotografisch geregistreerd. Een reproductie van het fotogram op $^{9}/_{20}$ oorspronkelijke grootte is opgenomen in het *Astrophysical Journal*, May 1913. Men treft op dezelfde plaat ook aan een vergrooting op $^{5}/_{4}$ van het middelste deel der stralingskromme, benevens een contrôle op de volt-gevoeligheid van den galvanometer, uitgevoerd terstond na afloop van de eclips. De vertikale lijnen op het fotogram zijn tijdsignalen, verkregen door het opflikkeren van een electrisch lampje, om de tien seconden, voor de spleet van den registreertrommel. De eerste lijn na het minimum der kromme komt overeen met $0^{u}34^{m}57^{s}$ Leidschen middelbaren tijd.

Van de nulstand-bepalingen, verkregen door den bolometer te bedekken, zijn er twee op de fotografische kromme zichtbaar, een om $0^{u}30^{m}$ en een om $0^{u}37^{m}$. Een rechte lijn gaande door die twee nulpunten kan volmaakt veilig beschouwd worden als de voorstelling van den nulstand voor den geheelen tusschenliggenden tijd. De herhaaldelijk geconstateerde standvastigheid van het nulpunt geeft daartoe het recht. Men vindt dan voor de ordinaat van het minimum $^{1}/_{4}$ millimeter. Om $11^{u}30^{m}$ (6 minuten na het eerste contact) was visueel een uitwijking van 6,1 mm. waargenomen [1]), terwijl de sterkte van

[1]) Wij kiezen opzettelijk deze *kleine* uitwijking voor de berekening, omdat de groote uitwijkingen van den galvanometer niet volkomen evenredig aan de stroomsterkte waren.

den hoofdstroom toen $^1/_{195}$ was van de waarde tijdens de fotografische opname. Berekend voor diezelfde hooge waarde van den hoofdstroom, zou met vollen zonneschijn dus een uitwijking van meer dan $195 \times 6{,}1 = 1190$ mm. correspondeeren, d.i. ongeveer 5000 maal de uitwijking tijdens het minimum.

Een paar onregelmatigheden in de kromme, bij $0^u 31^m 20^s$ en bij $0^u 36^m 40^s$, vereischen nadere toelichting. Zij hebben met het eigenlijke verschijnsel niets te maken, maar zijn eenvoudig veroorzaakt door een verklaarbare nalatigheid van den helper, die den bolometer op de zon gericht moest houden. Door de emoties heeft hij blijkbaar vergeten, de buis voortdurend in de juiste richting te houden, zoodat hij tot tweemaal toe plotseling den achterstand heeft moeten inhalen. Gelukkig heeft dit op de afteekening van het minimum geen invloed gehad.

Bespreking van de uitkomsten, met den bolometer verkregen.

Indien het toestel de bestralingssterkte *oogenblikkelijk* had kunnen aanwijzen, zou het minimum nog lager gevonden zijn. Wij mogen dus met zekerheid besluiten uit de genoemde waarnemingen, dat op het oogenblik van de centraliteit dezer ringvormige verduistering de zonnestraling beneden $^1/_{5000}$ van hare gewone waarde gedaald was.

De overgebleven straling moet nog gedeeltelijk afkomstig zijn van den onbedekt gebleven rand der schijf. Als wij aannemen dat de schijnbare oppervlakte van dat fotosferisch ringetje $^1/_{2500}$ van de oppervlakte der schijf bedroeg (wat zeker niet te hoog geschat is), en dat zijn stralingsvermogen per eenheid van schijnbare oppervlakte $^1/_4$ was van de gemiddelde straling eener vlakte-eenheid van de schijf, dan kunnen wij beweren dat ten tijde van de centraliteit de fotosfeer ons nog $^1/_{10000}$ van haar gewone bedrag aan straling toezond.

Derhalve blijft er maar een bedrag, kleiner — en waarschijnlijk zelfs veel kleiner — dan $^1/_{10000}$ van de totale zonnestraling over, als afkomstig uit het ringvormige deel der *zonsatmosfeer* dat buiten den maansrand zichtbaar was.

Tot hiertoe staan onze gevolgtrekkingen vrij vast, omdat zij geheel berusten op de uitkomst van directe waarneming.

Maar nu willen wij een stap verder gaan en schatten, hoeveel straling afkomstig is uit de *geheele* zonsatmosfeer — of liever uit de voor ons zichtbare helft. Dit kunnen wij niet doen zonder eenige vereenvoudigende onderstellingen te maken aangaande absoluut onbekende toestanden op de zon.

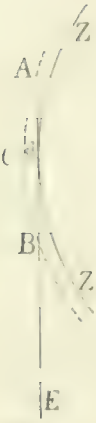


Fig. 1.

Laat ZZ (fig. 1) de fotosfeer (met straal r) voorstellen, ABE de richting naar de aarde. Indien nu het uitstralend en het verstrooiend vermogen van de zonsatmosfeer gelijkmatig verdeeld waren door hare geheele diepte d, zou de emissie, afkomstig uit de half-bolvormige schaal tot de atmospherische emissie tijdens de centraliteit ongeveer in dezelfde verhouding staan, als het volume van die half-bolvormige schaal ($2\pi r^2 . d$) tot het volume van den ring, die ontstaat als het segment ABC roteert om den aan AB evenwijdigen diameter der zon ($2\pi r \times$ segment ABC).

Die verhouding is

$$p = \frac{rd}{\text{segment } ABC}$$

Voor kleine waarden van d is de oppervlakte van het segment ongeveer $^2/_3\, d . AB$; de verhouding wordt dan

$$p = {}^3/_2 \frac{r}{AB}.$$

Stel dat wij de in werkelijkheid heterogene atmosfeer nu eens mogen vervangen door een ideale homogene atmosfeer voor welke $d = 2000$ kilom. ($^1/_{350}$ van den straal der zon) is. De correspondeerende waarde van AB is dan ongeveer $0{,}15\, r$, en dus

$$p = {}^3/_2 \frac{r}{0{,}15 r} = 10.$$

Wij komen derhalve tot het besluit dat minder dan $^1/_{1000}$ van de totale zonnestraling uitgezonden of verstrooid wordt door deelen van het hemellichaam, gelegen buiten het fotosferisch oppervlak.

Hoewel wij gaarne toegeven dat er een onzekerheid van eenige honderden procenten zou kunnen bestaan in enkele van de schattingen die in de bovenstaande berekening voorkomen, toch maakt ons resultaat het onmogelijk, de heerschende denkbeelden omtrent het wezen der fotosfeer te handhaven.

Immers in de meeste zonnetheorieën beschouwt men de fotosfeer als een laag van gloeiende wolken, wier afneming van lichtsterkte van het midden naar den rand der zonneschijf veroorzaakt zou worden door absorptie en verstrooiing van licht in een omhullende atmosfeer ("the dusky veil"). Volgens berekeningen van Pickering, Wilson, Schuster, Vogel, v. Seeliger en anderen zou zulk een atmosfeer een belangrijke fractie ($^3/_4$ tot $^1/_3$) van de fotosfeerstraling moeten onderscheppen. De atmosfeer is natuurlijk in een stationairen toestand;

ontvangsten en uitgaven moeten tegen elkander opwegen. Maar wat moet er dan worden van die ontzaglijke hoeveelheid geabsorbeerde energie, waarvan slechts iets van de orde van grootte $^1/_{1000}$ uitgestraald en verstrooid wordt? Zoo lang als wij geen enkele aanwijzing hebben, dat er van de atmosferische lagen der zon nog energie in een geheel anderen vorm dan dien van straling uitgaat, en wel in een hoeveelheid vergelijkbaar met het bedrag der totale zonnestraling, zoo lang zijn wij genoodzaakt de wolkentheorie der fotosfeer voor onhoudbaar te verklaren.

De verdeeling der helderheid over de zonneschijf wordt bepaald door den aard van de fotosfeer zelve, niet van hare omhulling. Een nieuwe verklaring van de fotosfeer, met deze uitkomst in overeenstemming, zal in eene volgende mededeeling worden voorgeslagen.

Waarnemingen, verricht met de thermozuil.

Een tweede doel van onze waarnemingen was, den vorm te vinden van de geheele stralingskromme. Voor dit deel van het werk was de opstelling met de thermozuil beter geschikt dan die met den bolometer, omdat bij de eerstgenoemde evenredigheid bestond tusschen de uitwijking van den galvanometer en de bestralingssterkte.

In de stroomketen van de thermozuil moest de totale weerstand tijdens het proces in enkele stappen gewijzigd worden van 1300 ohm voor vollen zonneschijn tot 100 ohm voor de middelste phase, en weer terug.

Tabel I toont de galvanometeruitwijkingen, alle herleid tot de laagste waarde van den weerstand, en gerekend van nulpunten die gevonden waren door interpolatie tusschen een reeks van nulpuntsaflezingen, in den loop der verduistering telkens verkregen bij beschutting van de thermozuil. De verplaatsing van het nulpunt was gering en geleidelijk. Met het voortdurend gericht houden van de thermozuil en het herhaaldelijk bedekken ervan voor de nulpuntsbepalingen had zich belast Prof. J. J. A. Muller; de weerstandsregelingen en de aflezingen van den galvanometer en den chronometer zijn door mijzelven gedaan.

Op millimeterpapier werden alle getallen van tabel I in teekening gebracht, en afzonderlijk nog eens, op een 10-maal grootere schaal, de uitwijkingen die tusschen $0^u28^m10^s$ en $0^u41^m30^s$ waren waargenomen. De laatste waarnemingen vooral, welke het centrale deel der eclips omvatten, toonen overtuigend hoe zeldzaam gunstig juist in dat tijdsverloop de toestand van den dampkring geweest is. Toen ik de waarnemingspunten door een kromme lijn vereenigde,

TABEL I.

Middelbare tijd Leiden	Intensiteit der straling	Middelbare tijd Leiden	Intensiteit der straling	Middelbare tijd Leiden	Intensiteit der straling
23u12m23s	4960	0u21m23s	849	0u44m54s	612
13 52	(1ste contact)	23 42	680	46 37	733
15 35	4950	25 3	593	47 36	805
23 5	4725	28 1.4	410	48 37	872
25 16	4625	28 34.6	375	49 43	945
28 2	4460	29 10.4	335	50 22	993
29 40	4360	30 50.6	224	50 56	1034
31 28	4280	31 28.4	183	54 2	1222
37 15	3950	31 57.0	153	55 16	1313
38 52	3880	32 27.2	122	55 58	1386
40 27	3765	33 5.8	87	56 53	1453
46 23	3355	33 28.0	66.5	57 50	1550
48 31	3170	33 52.6	46	58 55	1640
50 20	3150	34 23.4	21	59 57	1738
51 43	3075	(minimum)	2.5	1 1 8	1839
0 3 36	2213	35 16.2	20	3 16	1962
5 8	2075	35 52.0	50	4 17	2010
6 41	1954	36 14.6	70	5 38	2095
8 7	1828	36 36.6	89	6 50	2190
9 45	1685	37 9.2	119	7 49	2325
11 38	1551	37 40.8	149	9 9	2382
13 39	1438	38 10.0	178	38 40	4340
14 53	1342	38 29.7	198	40 40	4380
16 52	1203	39 7.2	238	42 10	4425
17 49	1107	39 43.8	277	44 40	4520
18 38	1054	40 16.8	317	46 10	4600
19 28	978	40 50.6	356	52 10	4590
20 8	925	43 56	545	54 10	4660

was ik verrast den loop daarvan zóó volkomen glad en symmetrisch te vinden, dat men geen der punten ook maar een halven millimeter verschoven zou hebben wenschen te zien. Verkleinde reproducties van de teekeningen vindt men in het *Astrophysical Journal*, May 1913.

Het middelste gedeelte van deze kromme strekt tot bevestiging van het resultaat, opgeleverd door de fotografische kromme, namelijk dat de minimale waarde van de straling $^1/_{5000}$ van de maximale heeft bedragen. Het werkelijke minimum toch kon door de langzaam werkende thermozuil niet aangegeven worden; maar wanneer wij de onderste deelen van den dalenden zoowel als van den rijzenden tak der kromme naar beneden verlengen (aanvangende bij de punten die aan 10 seconden vóór en 10 seconden na de centraliteit beantwoorden), ontmoeten die verlengingen elkander *één* millimeter boven de nullijn; en het maximum wordt blijkens de tabel voorgesteld door ongeveer 5000 millimeter.

In de overige phasen van de eclips, verder van de centraliteit verwijderd, deden zich wel eens kleine onregelmatigheden in den gang der straling voor. Aan opteekeningen aangaande den toestand van den dampkring, door andere leden der expeditie gemaakt, konden wij later ontleenen dat de inzinkingen in de reeks onzer waarnemingspunten juist overeenkwamen met het voorbijtrekken van dunne nevels langs de zon. Daardoor bleef er wel eenige willekeur over in de wijze waarop men nu de stralingskromme trekken moest zóó dat zij beantwoorden zou aan een ideaal standvastigen graad van doorschijnendheid der lucht. Wij hebben eenvoudig de lijn gelegd door de *hoogste* punten in de reeks (omdat de waargenomen waarden alleen maar te klein konden zijn), en voor het overige er naar gestreefd, de kromming zoo gelijkmatig mogelijk te doen verloopen.

In het bijzonder zij de aandacht gevestigd op de beide punten *B*, die in de teekening der stralingskromme door kleine cirkeltjes zijn aangeduid. Zij hebben betrekking op de waarnemingen, in 1905 te Burgos[1]) verricht, en dienen om de overeenstemming tusschen de waarnemingsreeksen van toen en nu in het licht te stellen.

Tijdens de eclips van 1905 zagen wij de zon somwijlen enkele minuten lang in een prachtig helder deel van den hemel tusschen zware wolken in; dit was o.a. het geval juist op de tijden dat de straling passeerde door de waarde die half zoo groot was als de maximale. De tijdstippen waarop de intensiteit bedroeg $\frac{1794000}{2} = 897000$

[1]) Versl. Afd. Natuurk. XIV, 615, 1906.

vielen 33^m38^s vóór het tweede en 33^m43 na het derde contact; de maan had dus gemiddeld $33^2/_3$ minuten noodig om de tweede helft van de zonneschijf te overdekken.

Nu heeft in Burgos de maansrand de middellijn der zon doorloopen in $77^3/_4$ minuten; bij de eclips van 1912 echter in $80^3/_4$ minuten. Wanneer derhalve de verhouding van den straal der maanschijf tot den straal der zonneschijf dezelfde geweest was in de twee gevallen, zou de tijd, noodig om de tweede helft van de zonneschijf te overdekken, in Maastricht bedragen hebben: $33^2/_3 \times \frac{80^3/_4}{77^3/_4}$ = bijna 35 minuten.

Maar te Maastricht was de straal der maan nagenoeg gelijk aan dien der zon, terwijl te Burgos de verhouding was als 132.8 tot 126.8. Dit verschil tusschen de twee gevallen brengt mee, dat het interval van 35 minuten, berekend voor Maastricht, een weinig te groot is. Trekken wij namelijk cirkels die de zon en de maan voorstellen in de juiste verhoudingen en standen welke beantwoorden aan de bedoelde oogenblikken, en nemen we de verdeeling der helderheid over de zonneschijf in aanmerking, dan zien wij gemakkelijk in dat het interval ongeveer 25 seconden kleiner genomen moet worden en dus op $34^1/_2$ minuut gesteld.

Uit de resultaten, in 1905 verkregen, leiden wij dus af dat in 1912 op de tijdstippen $0^u0^m20^s$ en $1^u9^m20^s$ (d. i. $34^1/_2$ minuut vóór en na de centraliteit) de straling bedragen moet hebben de helft van haar maximale waarde, namelijk $\frac{4960}{2}$ = 2480 schaaldeelen. Dit wordt aangeduid door de ligging der punten *B*. De overeenstemming met de werkelijke waarnemingen van 1912 is inderdaad *zeer* bevredigend.

Gedurende het middelste gedeelte van de eclips van 1905 waren daarentegen de omstandigheden te Burgos zoo ongunstig, dat het daarop betrekking hebbende deel der stralingskromme geen vertrouwen verdient. Daarom was het gewenscht, de eclipskromme van 1912 te bezigen voor een hernieuwde toepassing van de vroeger ontwikkelde methode tot het bepalen van den loop der stralingssterkte op de zonneschijf van het centrum naar den rand.

Bewerking van de uitkomsten, met de thermozuil verkregen.

Op behoorlijk homogeen papier werd een cirkel van 40 cm. middellijn geteekend, de zon voorstellende, en verdeeld op de wijze die de onderstaande figuur aangeeft. Men ziet concentrische zonen, aangeduid door de nummers 1 tot 12, en bogen die den maansrand

voorstellen in een aantal standen. De breedte van de sikkelvormige reepen, door deze bogen begrensd, is $^1/_{20}$ van den straal der zon, behalve van de reepen a, b, c en d, wier breedte $^1/_{40}$ bedraagt.

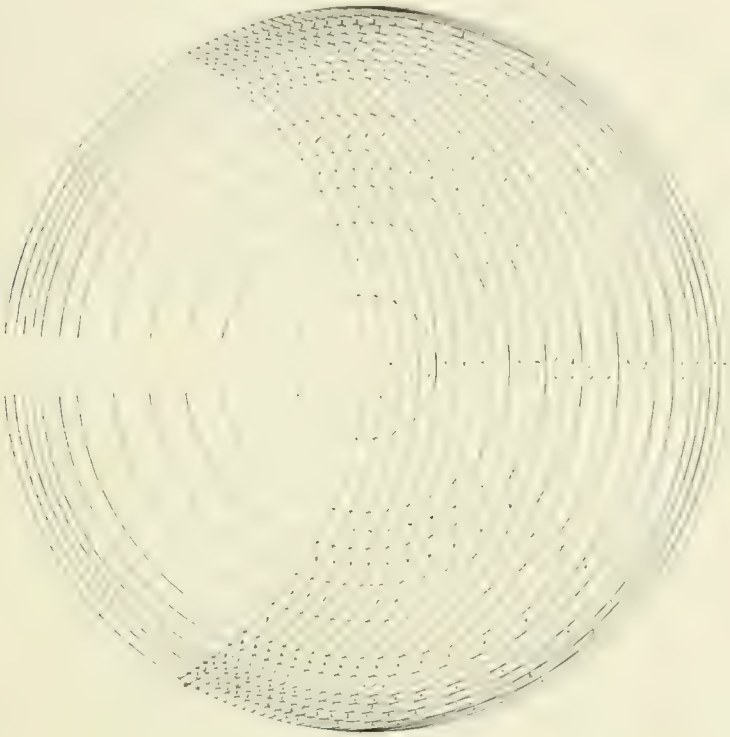


Fig. 2.

In $40^3/_8$ minuut doorliep de maansrand een afstand gelijk aan den schijnbaren straal der zon; de reepjes a, b, c, d kwamen dus ieder in $^1/_{40} \times 40^3/_8$ minuten, de reepen e tot u ieder in $^1/_{20} \times 40^3/_8$ minuten van achter de maan te voorschijn. Op onze stralingskromme kunnen we nu de achtereenvolgende aangroeiingen der stralingssterkte, beantwoordende aan de reeks van sikkelvormige reepjes, aflezen. Wij zullen die aangroeiingen door dezelfde letters aanduiden als de reepjes.

Aangroeiing a is geheel te danken aan straling uit de zone 1; aangroeiing b aan straling uit de zonen 1 en 2, enz.

Zij nu x_n de gemiddelde intensiteit der straling welk een eenheid van schijfoppervlakte, behoorende tot de zone n, aan onze thermozuil toezendt. Dan zal bijv. de aangroeiing h als volgt zijn samengesteld:

$$h = \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \ldots\ldots \theta_n x_n.$$

waarin θ_1, θ_2 enz. de oppervlakten voorstellen van de stukken die de overeenkomstige zonen bijdragen tot de reep h. Die oppervlakten te berekenen is mogelijk, maar zeer omslachtig. Wij besloten dus, ze te vinden door de stukken uit te knippen en te wegen. De eenheid van oppervlakte, door ons aangenomen, is dus de oppervlakte van een stuk van ons teekenpapier dat 1 mgr. weegt. Uitgedrukt in die eenheid vonden we bijv. voor de coëfficienten $\theta_1, \theta_2 \ldots\ldots \theta_7$ de getallen 8.1, 11.9, ... 298.0. Tabel II omvat al de op die

TABEL II.

Aangroeiingen der straling	Coëfficienten van:											
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}
$a = 47$	251.0											
$b = 53.5$	83.0	108.4										
$c = 58.5$	25.5	88.5	137.5									
$d = 62$	13.8	44.5	78.5	123.0								
$e = 130$	15.7	37.5	59.6	113.0	264.0							
$f = 135$	10.9	21.0	31.1	45.0	163.0	217.0						
$g = 140$	8.5	15.0	19.5	27.0	80.0	146.0	192.0					
$h = 144$	8.1	11.9	15.8	21.1	55.3	77.0	298.0					
$i = 147$	7.7	10.3	12.3	15.9	42.0	55.5	198.0	146.5				
$j = 150$	7.4	9.3	11.0	13.2	33.0	42.0	123.5	247.0				
$k = 152$	7.1	8.4	9.2	11.9	28.7	34.8	93.5	168.5	120.0			
$l = 153$	6.9	8.2	8.8	10.2	25.4	30.2	76.6	108.2	204.2			
$m = 154$	6.9	8.1	8.5	9.8	22.4	27.5	66.0	86.5	142.0	98.2		
$n = 154.5$	6.8	8.0	8.3	9.5	20.8	24.9	58.0	73.4	96.4	165.3		
$o = 154$	6.8	7.7	8.1	9.2	19.8	22.6	52.5	63.6	77.8	119.7	77.7	
$p = 154$	6.8	7.6	8.0	9.0	19.1	21.1	49.1	57.3	66.2	82.2	134.0	
$q = 154$	6.7	7.5	7.8	8.8	18.3	19.7	44.9	53.0	57.7	68.9	164.7	
$r = 153.5$	6.7	7.4	7.6	8.6	17.6	19.0	42.4	49.7	53.4	69.0	181.2	
$s = 152.5$	6.8	7.5	7.6	8.4	17.0	18.2	40.3	45.5	49.2	54.5	143.0	50.3
$t = 151.5$	6.8	7.5	7.5	8.2	16.7	17.5	39.2	42.9	46.5	51.1	115.3	83.6
$u = 149.5$	6.8	7.4	7.5	8.1	16.5	17.1	38.0	41.7	45.1	48.3	102.0	97.0

wijze verkregen coëfficienten van $x_1, x_2, x_3 \ldots\ldots x_{12}$. De eerste kolom geeft de waarden der aangroeiingen van de straling, zooals die op de eclipskromme waren afgelezen. Elke horizontale rij bepaalt een

vergelijking. Uit de eerste vergelijking vinden we x_1, uit de tweede x_2, enz.

TABEL III.

Afstand der zone van het midden der schijf	Gemiddelde stralingssterkte per eenheid van zone-oppervlakte — Onmiddellijk uit de vergelijkingen afgeleid	Herleid tot de waarde 100 i h. centrum	Gevonden door graf. interpolatie	Afstand van het midden der schijf
0.9875	$x_1 = 0.18725$	48.6	40.0	1.0
0.9625	$x_2 = 0.2254$	58.5	61.0	0.95
0.9375	$x_3 = 0.2457$	63.9		
0.9125	$x_4 = 0.2631$	68.4	69.0	0.9
0.875	$x_5 = 0.2813$	73.0	74.2	0.85
0.825	$x_6 = 0.2900$	75.4		
0.75	$x_7 = \left\{\begin{matrix}0.3038\\0.3103\end{matrix}\right\} = 0.3071$	79.8	77.8	0.8
			80.7	0.75
0.65	$x_8 = \left\{\begin{matrix}0.3221\\9.3305\end{matrix}\right\} = 0.3263$	84.8	83.3	0.7
0.55	$x_9 = \left\{\begin{matrix}0.3463\\0.3432\end{matrix}\right\} = 0.3447$	89.5	87.4	0.6
0.45	$x_{10} = \left\{\begin{matrix}0.3519\\0.3562\end{matrix}\right\} = 0.3540$	92.0	91.0	0.5
			93.8	0.4
0.3	$x_{11} = \left\{\begin{matrix}0.3656\\0.3694\\0.3681\\0.3934\end{matrix}\right\} = 0.3691$	95.9	96.5	0.3
			98.3	0.2
0.125	$x_{12} = \left\{\begin{matrix}0.3817\\0.3842\\0.3860\end{matrix}\right\} = 0.3840$	99.8	99.5	0.1
			100.0	0.0

De uitkomsten zijn vereenigd in de tweede kolom van Tabel III. In de derde kolom zijn dezelfde waarden uitgedrukt in procenten van de intensiteit, heerschende in het midden der schijf. Nadat deze getallen op millimeterpapier waren uitgezet, is een gelijkmatig verloopende kromme getrokken die zich zoo goed mogelijk bij de punten aansloot. Op deze „lichtverdeelingskromme" werden de getallen van de vierde kolom afgelezen als de ordinaten, behoorende bij de plaatsen in de vijfde kolom aangewezen. Op deze wijze zijn onze

resultaten gemakkelijker vergelijkbaar gemaakt met die van andere waarnemers.

Het is niet te verwonderen dat de gedaante van onze lichtverdeelingskromme merkbaar anders is dan die van een der krommen, welke ook, waardoor VOGEL's spectrophotometrische waarnemingen worden voorgesteld. Immers de laatste toonen de verdeelingen die kenmerkend zijn voor speciale groepen van golven, elk een klein gedeelte van het spectrum innemende; zij zijn van eenzelfde type, al verandert ook de parameter vrij sterk met de golflengte. De gezamenlijke uitwerking echter van *alle* stralensoorten (ook de onzichtbare) die door onze thermozuil worden geabsorbeerd, moet een verdeelingskromme geven van een ander type, minder eenvoudig dan dat waartoe VOGEL's krommen voor nagenoeg monochromatisch licht behooren.

Samenvatting.

Gedurende de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912 is nabij Maastricht onder zeldzaam gunstige omstandigheden de verandering van de totale zonnestraling waargenomen met behulp van twee onderling onafhankelijke stralingsmeters.

De eene stralingsmeter, bestaande uit een bolometer en een registreerenden galvanometer met korten instellingstijd, diende om zoo nauwkeurig mogelijk de verhouding van het minimum tot het maximum van de stralingssterkte vast te stellen.

Voor die verhouding werd gevonden $^1/_{5000}$. Op deze uitkomst werd een schatting gegrond van de hoeveelheid energie die wordt uitgestraald en verstrooid door de geheele zonsatmosfeer; wij vonden daarvoor een kleine fractie van de totale zonnestraling (ongev. $^1/_{1000}$).

Het is daarom onmogelijk, de vermindering der helderheid van de zonneschijf van het midden naar den rand toe te schrijven aan absorptie of verstrooiing van het licht door een atmosfeer, een lichaam omhullende dat zonder die atmosfeer gelijkmatig lichtgevend zou schijnen. De wolken-theorie van de fotosfeer is niet in overeenstemming met de feiten.

Met den anderen stralingsmeter, bestaande uit een thermozuil met toebehooren, verkregen wij een voldoende aantal betrouwbare aflezingen om daaruit de geheele stralingskromme, van het eerste tot het vierde contact, met een behoorlijke mate van nauwkeurigheid te kunnen construeeren. Behalve dat deze kromme een bevestiging gaf van de waarde van het stralingsminimum zooals die met den bolometer gevonden was, leverde zij ook de gegevens, noodig om nogmaals uit te rekenen, hoe het stralingsvermogen der zonneschijf afneemt van het centrum naar den rand.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen biedt eene mededeeling aan van den Heer J. E. de Vos van Steenwijk: *„Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte, volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich.*

(Mede aangeboden door den Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen).

Het is ongeveer een jaar geleden dat Prof. E. F. van de Sande Bakhuyzen mij in kennis bracht met de door hem en anderen uitgevoerde berekeningen, welke tot doel hadden verbeteringen aan te brengen aan de nog steeds systematische afwijkingen vertoonende maanstafels van Hansen-Newcomb. Gaarne voldeed ik aan zijn voorslag om zijne berekeningen over de lengtecorrecties voort te zetten, en ik mocht daarbij steeds een dankbaar gebruik maken van zijn talrijke raadgevingen en groote hulpvaardigheid.

Mijn onderzoek bepaalde zich tot de lengtetermen van nagenoeg maandelijksche periode, of scherper uitgedrukt, met perioden weinig verschillende van den anomalistischen omloopstijd, die ook kunnen worden opgevat als langperiodische termen in de excentriciteit en de lengte van het perigaeum, en tot hunne vergelijking met de door E. W. Brown in zijne nieuwe maanstheorie daarvoor gevonden waarden.

Mijne methode was geheel dezelfde, als die welke gevolgd was door Prof. E. F. van de Sande Bakhuyzen in zijne twee mededeelingen van 1903, en reeds veel vroeger door Newcomb in zijn „Investigation of corrections to Hansen's tables of the moon". Dus werden ook door mij afwijkingen in A.R. gebruikt, in plaats van die in lengte.

Newcomb behandelde de jaren 1862—1874 naar de waarnemingen te Greenwich en Washington en op eene meer beknopte wijze 1847—1858 naar die te Greenwich, terwijl E. F. van de Sande Bakhuyzen de jaren 1895—1902 eveneens naar de waarnemingen te Greenwich bewerkte. Daar hunne uitkomsten wezen op termen in de excentriciteit en de perigaeumlengte van omstreeks 18-jarige periode, in hoofdzaak overeenstemmende met de theoretisch gevonden Jupiterseevectie, lag het voor de hand het laatste tijdvak aan weerszijden uit te breiden tot ik een twintigtal jaren overspannen kon.

Eene voorloopige berekening begon ik, met het oog op de toen aanstaande zoneclips van 17 April 1912, over de jaren 1907—1909, welker resultaten werden bekend gemaakt in de Zittingsverslagen dezer Akademie. Natuurlijk kon, wegens het korte tijdvak dat ik

behandelde, dit onderzoek weinig of geen algemeene uitkomsten opleveren.

Ik had daarbij te voren geheel dezelfde verbeteringen aan de tafels van HANSEN-NEWCOMB aangebracht als Prof. VAN DE SANDE BAKHUYZEN in zijne bewerking gebruikt had, en toen ik met eene definitieve herleiding aan zou vangen was het de eerste vraag of hierin geen verandering gebracht moest worden.

Prof. BAKHUYZEN had aan de $\Delta\alpha$ welke in de „Greenwich Results" worden opgegeven in den zin Rekening—Waarneming de volgende verbeteringen aangebracht [1]):

a. Correcties aan de berekende middelbare lengte, en wel

1°. periodieke correcties $ndz = +1''.69 \sin D + 0''.16 \sin(D-g) - 0''.24 \sin(D+g') + 0''.09 \sin g' - 0''.33 \sin 2D - 0''.21 \sin(2D-g)$ [2])

2°. eene correctie voor de langzaam verloopende afwijking, welke empirisch uit de jaargemiddelden der $\Delta\alpha$ was afgeleid.

De som dezer correcties werd herleid tot correcties aan de A.R. door middel van NEWCOMB's factoren F en $(\varkappa . a.)$.

b. Correcties voor de persoonlijke fouten bij het waarnemen der doorgangstijden van de beide maansranden.

Na rijp overleg ried Prof. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN mij aan, in plaats van de hierboven sub 1° aangegeven termen nieuwe correctietermen aan te brengen ontleend aan de maanstheorie van BROWN en in overeenstemming met de zonsparallaxe 8''.80.

Hierbij werd in het oog gehouden, dat storingstermen met kleine amplitude voor ons doel slechts dan aangebracht behoeven te worden, wanneer hunne periode op weinig na onderling meetbaar is met die der middelbare anomalie g, daar anders hun invloed gemiddeld nagenoeg verdwijnt.

De nieuwe storingstermen van BROWN of hunne verschillen met die volgens HANSEN werden door mij ontleend aan de derde verhandeling van BATTERMANN [3]) waar zij voorkomen op pag. 16—18, genummerd 1—45.

De meesten zijn planetenstoringen, enkele het gevolg van verbeteringen der storingen, veroorzaakt door de afplatting der aarde en enkele zonsstoringen. De planetenstoringen 23—29, de zonsstoring n°. 39 en de afplattingsterm n°. 44 vertoonen, in den vorm $a \sin(g + \chi)$ gebracht, allen waarden van χ, met eene periode tusschen

[1]) Onder het hoofd „Comparison of the errors of the Moon from observations by Transit and Altazimuth" zijn aan de Δz correcties aangebracht voor de maansbeweging in het interval Δz zelf, welke elders in de Results ontbreken.

[2]) Als constante der zonsparallaxe was daarbij aangenomen $\pi = 8''.796$.

[3]) Beobachtungs-Ergebnisse der Königlichen Sternwarte zu Berlin n°. 13 1910.

9 en 38 jaar. Deze werden nog niet aangebracht, daar zij in onmiddellijk verband staan met de uitkomsten van mijn onderzoek.

De aangebrachte correctietermen waren de volgende:

$$
\begin{aligned}
&+ 1''.37 \sin D \\
&\left.\begin{array}{l} + 0''.20 \\ + 0''.31 \end{array}\right\} \sin (D-g) \\
&\quad 0''.20 \sin (D+g') \\
&\quad 0''.12 \sin (2D-g) \\
&+ 0''.25 \sin g' \\
&- 0''.19 \sin 2D.
\end{aligned}
$$

De waarden dezer termen werden in twee nieuwe tabellen vereenigd van den vorm van NEWCOMB's tabellen VII en VIII.

Om den samenhang met de jaren 1895—1902 niet al te zeer te verbreken, zijn voor de jaren 1890—94 echter nog de oude correcties gebruikt, zoodat 1890—1902 een volkomen homogeen geheel vormen. Dat het toch ook wel geoorloofd is het geheele tijdvak 1890—1910 als één geheel te behandelen, blijkt uit de resultaten voor de jaren 1907—09, die zoowel met gebruik der oude als der nieuwe correcties berekend zijn, waarbij de uitkomsten slechts onbelangrijke verschillen vertoonen.

Het jaar 1891 is geheel buiten rekening gelaten, daar toen de Transit-circle enkele maanden in reparatie is geweest en de uitkomsten van de verschillende deelen van een jaar systematisch van elkander kunnen verschillen.

Voorts zijn tot 1902 alleen gebruikt waarnemingen met den meridiaancirkel, daarna ook Altazimuthwaarnemingen, voor zoover deze in den meridiaan geschied zijn (wat vóór 1903 niet voorkwam), en eindelijk kon ik sedert 1905 ook waarnemingen gebruiken van den krater Moesting A.

De seculaire term is voor elke maand of twee maanden opgemaakt uit eene grafische interpolatie tusschen de jaargemiddelden opgegeven in de mededeeling van prof. BAKHUYZEN in het Zittingsverslag van Dec. 1911 pag. 718 onder het hoofd $M-NI$, nadat deze waarden met het 28ste deel van hun bedrag verminderd waren voor de maansbeweging in den tijd tusschen berekenden en waargenomen maansdoorgang [1]).

Ten slotte blijven te bespreken de correcties aangebracht aan de waargenomen doorgangstijden der maansranden. Deze zullen wel in hoofdzaak van persoonlijke fouten afhangen en dus in den loop

[1]) Vergelijk Zittingsverslag van Febr. 1912, p. 1126 en 1137.

der jaren groote en grillige veranderingen kunnen ondergaan. Aan den anderen kant is het wenschelijk, ten einde niet te zeer van toevallige fouten afhankelijk te zijn, niet voor elk jaar afzonderlijk deze correctie te bepalen.

Dit overwegende heb ik deze randfouten bepaald voor de beide tijdvakken 1892—94 en 1903—09, terwijl 1890 en 1910, die pas later aan de herleiding toegevoegd werden, zoo goed mogelijk aan de andere jaren aangesloten zijn.

Evenals mijne voorgangers heb ik de $\Delta\alpha$ (echter na al de voorgaande correcties te hebben aangebracht) samengesteld volgens de dagen van waren maansouderdom D_w, ten einde te onderzoeken of hierin ook een verloop te ontdekken viel; deze resultaten, benevens die door Bakhuyzen gevonden, deel ik hier mee, nl. de middelwaarden voor elken dag verminderd met het totale gemiddelde voor den rand. Eerst volgen de uitkomsten voor Rand I, daarna die voor Rand II; de getallen in haakjes geven de gewichten aan.

D_w Rand I	Trans. c. 1892 - 94	Trans. c. 1895—1902	Trans. c. 1903—09	Altaz. 1903 - 09
3	-0^s066 (1)	—	-0^s148 (1)	—
4	-0.051 (14)	-0^s121 (12)	-0.020 (17)	—
5	-0.035 (12)	-0.069 (32)	-0.036 (29)	$+0^s245$ (2)
6	-0.065 (12)	-0.022 (36)	$+0.014$ (29)	$+0.151$ (8)
7	$+0.012$ (16)	-0.036 (41)	$+0.026$ (28)	$+0.140$ (10)
8	$+0.014$ (17)	$+0.022$ (50)	$+0.038$ (45)	$+0.077$ (23)
9	$+0.072$ (17)	$+0.007$ (46)	$+0.022$ (42)	$+0.046$ (39)
10	$+0.019$ (16)	$+0.002$ (43)	$+0.041$ (39)	$+0.043$ (33)
11	$+0.012$ (20)	$+0.011$ (50)	-0.019 (44)	-0.027 (36)
12	-0.029 (23)	$+0.011$ (54)	-0.019 (43)	-0.055 (43)
13	$+0.006$ (16)	$+0.029$ (49)	$+0.009$ (47)	-0.016 (37)
14	$+0.012$ (18)	$+0.007$ (49)	-0.051 (31)	-0.082 (28)
15	$+0.023$ (17)	0.000 (27)	-0.049 (14)	-0.081 (17)

Wij moeten wel bedenken dat de systematische waarnemingsfouten door bovenstaande getallen slechts dan juist worden voorgesteld, wanneer onze correctietermen van D afhangende volkomen juist zijn.

Deze voorwaarde is bij de oude correcties zeker niet vervuld. Te

D_W Rd II	Trans. c. 1892—94	Trans. c. 1895—1902	Trans. c. 1903—1909	Altaz. 1903—09
14	+0s016 (2)	—0s027 (14)	+0s060 (4)	0s000 (1)
15	—0.060 (9)	—0.065 (33)	+0.128 (21)	+0.034 (14)
16	—0.003 (22)	+0.023 (61)	+0.057 (47)	—0.002 (31)
17	—0.011 (16)	+0.030 (49)	+0.056 (37)	+0.002 (26)
18	—0.034 (19)	—0.009 (53)	+0.103 (37)	—0.061 (16)
19	—0.035 (19)	+0.048 (45)	+0.077 (29)	+0.019 (17)
20	—0.044 (12)	+0.008 (34)	+0.104 (32)	+0.080 (22)
21	+0.007 (14)	+0.003 (31)	+0.095 (28)	+0.050 (17)
22	+0.034 (13)	+0.013 (37)	+0.062 (29)	—0.018 (14)
23	+0.085 (12)	+0.017 (38)	+0.033 (20)	—0.048 (6)
24	+0.110 (14)	—0.015 (31)	+0.037 (24)	—0.260 (1)
25	—0.140 (5)	+0.008 (19)	+0.045 (17)	+0.170 (1)
26	+0.099 (3)	+0.126 (8)	+0.047 (3)	—

veel beteekenis mag dan ook niet aan het verloop dezer getallen worden toegekend en door al te ingewikkelde correcties loopen we de kans zelf periodieke termen in te voeren en onze uitkomsten te bederven.

Op één mogelijke afwijking was echter reeds door Newcomb gewezen, nl. het kleiner schatten van den maansdiameter bij daglicht, dus bij zeer geringen en bij zeer grooten maansouderdom; dit moet bij de eerste eene afwijking in negatieve, bij de laatste eene in positieve richting geven.

In de jaren 1892—94 schijnt deze afwijking zich wel te vertoonen en ik heb daarom gemeend voor deze jaren aan de waarden voor $D_w = 3, 4, 5, 6$ eene afzonderlijke correctie van $+0^s.06$ en aan die voor $D_w = 23, 24, 25, 26$ eene correctie van $-0^s.05$ aan te moeten brengen. Daarna is opnieuw voor elken rand de gemiddelde afwijking bepaald. Voor de jaren 1895—1902 heeft Bakhuyzen de waarnemingen voor $D_w = 4$ en 26 verworpen en verder geen afzonderlijke correcties aangebracht. De jaren 1903—09 vertoonen de bedoelde afwijkingen niet zoo duidelijk en voor deze scheen het mij het raadzaamst in het geheel geen afzonderlijke correcties voor een verloop met D_w aan te brengen. De later berekende jaren 1890 en 1910 zijn zoo goed mogelijk

hiermede in aansluiting gebracht. Voor 1890 is de randcorrectie afgeleid uit 1890—94 en voor 1910 uit de jaren 1903—10.

Ik geef nu nog de verschillen Rd II—Rd I voor elk jaar opgemaakt na het aanbrengen van de boven aangegeven verbeteringen.

	Rand II—Rand I	
	Trans. c	Altazim.
1890	— 0.015	
1892	0.054	
1893	+ 0.066	
1894	+ 0.037	
1895	— 0.010	
1896	— 0.087	
1897	— 0.008	
1898	— 0.073	
1899	+ 0.055	
1900	+ 0.047	
1901	+ 0.053	
1902	+ 0.066	
1903	0.213	0.146
1904	+ 0.145	+ 0.073
1905	+ 0.098	+ 0.051
1906	+ 0.104	+ 0.089
1907	0.130	+ 0.019
1908	+ 0.082	+ 0.025
1909	+ 0.107	+ 0.025
1910	+ 0.045	— 0.162

Op eene enkele uitzondering na, stemmen deze verschillen voor de verschillende jaren vrij goed met elkander overeen.

Nadat de correcties voor de fouten van waarneming der maansranden waren aangebracht, is voor elk instrument een jaargemiddelde zoowel voor krater- als voor randwaarnemingen gevormd, en zijn nu verder nog correcties aangebracht, om iedere klasse van waarne-

mingen met het totale gemiddelde in overeenstemming te brengen.

De totale correcties waren ten slotte:

1892—94	$D_w = 3, 4, 5$ en 6	$+ 0^s.08$
	$D_w = 23, 24, 25, 26$	$- 0.08$
	Overige waarn. Rd I	$+ 0.02$
	Rd II	$- 0.03$
1895—99	Rand I	$+ 0.02$
	Rand II	$- 0.02$
1900—02	Rand I	$+ 0.03$
	Rand II	$- 0.03$
1903—09	Trans. I	$+ 0.05$
	Trans. II	$- 0.07$
	Altaz. I	$+ 0.04$
	Altaz. II	$- 0.01$
	Trans. Kr.	0.00
	Altaz. Kr.	$+ 0.01$

Nadat alle bovenstaande correcties waren aangebracht, zijn de waarnemingen van elk jaar vereenigd in groepen, volgens het verloop van g, zoo dat elke groep 20° omvatte; het gemiddelde voor elke groep werd beschouwd te gelden voor de gemiddelde waarde van g in die groep.

Wij verkrijgen zoo voor elk jaar 18 vergelijkingen van den vorm $c + h \sin g + k \cos g = r$, waarin c de overblijvende gemiddelde lengtefout is en h en k dezelfde beteekenis hebben als bij NEWCOMB. Alles is genomen in den zin Ber.—Waarn. Deze vergelijkingen zijn nu voor elk jaar opgelost naar de methode der kleinste kwadraten, waarbij de gewichten voor elke groep evenredig werden genomen met het aantal waarnemingen dat er in vervat was.

Zoo verkreeg ik de volgende uitkomsten: (zie tabel p. 1520

Ter vergelijking geef ik hier nog de waarden van h en k voor 1909, gerekend met de oude en met de nieuwe correcties, waaruit blijkt dat dit weinig verschil geeft.

1909	oude corr.	$h = + 1''.81$	$k = + 2''.17$
	nieuwe corr.	$h = + 1.90$	$k = + 2.14$

De meest doelmatige weg om deze uitkomsten verder te bewerken scheen mij nu vooreerst deze te zijn, dat de gevonden waarden van h en k verbeterd werden voor de vroeger besproken termen van BROWN, waarin de aldaar gedefinieerde grootheid χ lang-periodisch is.

Dus werd voor de jaren 1890—1910 en eveneens voor de 1e en 2e reeks van NEWCOMB, 1847—1858 en 1862—1874 de som gevormd

	c	h	k
1890	+ 1″07	+ 1″40	+ 0″48
1892	+ 0.76	+ 0.69	+ 0.87
1893	+ 0.88	— 0.45	+ 1.04
1894	+ 0.64	— 0.32	+ 1.34
1895	+ 0.07	+ 0.29	+ 0.44
1896	+ 0.05	+ 0.66	+ 1.16
1897	— 0.36	+ 0.57	+ 1.77
1898	— 0.22	+ 0.51	+ 2.10
1899	+ 0.48	— 0.93	+ 2.83
1900	+ 0.27	— 1.66	+ 1.12
1901	+ 0.46	— 1.46	+ 0.52
1902	— 0.16	— 1.18	+ 0.01
1903	— 0.05	— 0.56	— 1.64
1904	— 0.14	+ 1.32	— 2.32
1905	— 0.58	+ 2.38	— 0.66
1906	— 0.34	+ 2.98	— 0.26
1907	+ 0.52	+ 2.67	+ 0.74
1908	+ 0.18	+ 2.01	+ 1.06
1909	+ 0.09	+ 1.90	+ 2.14
1910	— 0.09	+ 1.65	+ 2.54

van de volgende termen:

$$
\begin{array}{ll}
\text{I} & +0.66 \sin\{g + 298^\circ 47 + 0^\circ 101075\, t\} \\
 & +0.08 \sin\{g + 92.28 - 0.020582\, t\} \\
 & +0.07 \sin\{g + 350.40 + 0.062456\, t\} \\
 & +0.07 \sin\{g + 179.20 - 0.062456\, t\} \\
 & +0.04 \sin\{g + 87.95 + 0.035364\, t\} \\
\text{II} & +1.14 \sin\{g + 12.85 + 0.056550\, t\} \\
\text{III} & +0.44 \sin\{g + 322.71 - 0.026541\, t\} \\
\text{IV} & +0.28 \sin\{g + 2\,\omega + 180^\circ\} \\
\text{V} & +0.50 \sin(\Omega - 10^\circ.6) \cos g
\end{array}
$$

waarbij t uitgedrukt is in dagen verloopen sedert 1900.0. Aan de

1e reeks van NEWCOMB zijn wegens zijne geringere nauwkeurigheid alleen de 5 grootste termen, hier gemerkt met de cijfers I—V, aangebracht.

Daar deze correcties moeten aangebracht worden aan de tafelwaarden en daar h en k in den zin B—W genomen zijn, heb ik nu gevormd, de termen van BROWN door Br aangevende, $-h-Br$ en $-k-Br$, zoodat deze verschillen de correcties voorstellen, welke aan de naar BROWN verbeterde tafels nog moeten worden aangebracht, om overeenstemming te verkrijgen met de waarnemingen.

Daarop zijn deze verbeterde waarden van $-h$ en $-k$ bevrijd van hunne constante gedeelten, welke afhangen van de correcties, welke nog gevorderd worden door excentriciteit en perigaeumlengte ($-h_c = +2\,de$, $-k_c = -2\,e\,d\pi$). Een eerste maal is dit zoo gedaan, dat voor elke periode de middelwaarde der $-h-Br$ en der $-k-Br$ als constante gedeelte beschouwd werden. Zooals de beide hier volgende tabellen aantoonen, zijn de uitkomsten voor $-h_c$ en $-k_c$ bij de drie reeksen in redelijk goede overeenstemming met elkander.

De tabellen bevatten verder de van de constante gedeelten bevrijde uitkomsten $-h_v$ en $-k_v$. (zie p. 1522 en 1523)

Een tweede maal heb ik getracht het constante gedeelte voor de 3 reeksen samen voor te stellen door den vorm $a+bt$. Om voor die afleiding vier tijdvakken van ongeveer gelijken duur te bekomen, heb ik het laatste nog in twee stukken gedeeld, en is voor elk opnieuw h_c en k_c bepaald (waarbij trouwens de beide stukken nagenoeg dezelfde waarden opleverden). Ik had dus voor elk der onbekenden vier vergelijkingen van den vorm $-h_c = a+bt$ en $-k_c = a'+b't$. Aan de eerste reeks van NEWCOMB gaf ik een gewicht 1 en aan de andere drie reeksen elk een gewicht 3. De gevonden uitkomsten waren:

$$\left.\begin{array}{ll} a = -0''.62 & b = +0''.0034 \\ a' = -0''.47 & b' = -0''.0090 \end{array}\right\} \text{epoche } 1894.5.$$

Daarna is voor elk jaar hiernaar $-h_c$ en $-k_c$ berekend en ook met deze waarden zijn dan die van $-h_v$ en $-k_v$ afgeleid. (zie tabel p. 1524).

Wij beschikken nu dus over twee stellen waarden van $-h_v$ en $-k_v$.

Alvorens deze uitkomsten aan een nader onderzoek te onderwerpen, trachtte ik nog aan te toonen dat het aanbrengen der BROWNsche termen door de waarnemingen gerechtvaardigd wordt, ten minste voor zoover het vijftal betreft, dat eenigszins merkbare

TABEL I. Onderzoek der *h*. 1e Berekening.

	$-h$	*Brown*	$-h-Br.$	$-h_c$	$-h_v$
1847.8	+0″08	+0″03	+0″05	−0″24	+0″29
48.9	+0.55	+0.49	+0.06	„	+0.30
50.1	+0.20	+0.34	−0.14	„	+0.10
51.2	+0.32	+0.35	−0.03	„	+0.21
52.4	−0.26	+0.69	−0.95	„	−0.71
53.5	−1.10	−0.14	−0.96	„	−0.72
54.6	−1.45	−0.34	−1.11	„	−0.87
55.8	−0.77	−0.84	+0.07	„	+0.31
56.9	−1.76	−1.46	−0.30	„	−0.06
58.1	+0.17	−0.72	+0.89	„	+1.13
1862.5	−0.04	+1.74	−1.78	−0.75	−1.03
63.5	+0.64	+2.00	−1.36	„	−0.61
64.5	+1.07	+2.00	−0.93	„	−0.18
65.5	+1.03	+0.97	+0.06	„	+0.81
66.5	+0.47	+0.58	−0.11	„	+0.64
67.5	+0.93	+0.28	+0.65	„	+1.40
68.5	−0.34	−0.54	+0.20	„	+0.95
69.5	−1.67	−0.46	−1.21	„	−0.46
70.5	−1.48	−0.25	−1.23	„	−0.48
71.5	−1.65	−0.78	−0.87	„	−0.12
72.5	−2.15	−0.69	−1.46	„	−0.71
73.5	−1.91	−0.71	−1.20	„	−0.45
74.5	−1.92	−1.37	−0.55	„	+0.20
1890.5	−1.40	−0.53	−0.87	−0.66	−0.21
92.5	−0.69	−0.20	−0.49	„	+0.17
93.5	+0.45	+0.13	+0.32	„	+0.98
94.5	+0.32	+0.36	−0.04	„	+0.62
95.5	−0.29	−0.09	−0.20	„	+0.46
96.5	−0.66	+0.35	−1.01	„	−0.35
97.5	−0.57	+0.95	−1.52	„	−0.86
98.5	−0.51	+0.93	1.44	„	−0.78
1899.5	+0.93	+1.64	−0.71	„	−0.05
1900.5	+1.66	+2.10	−0.44	„	+0.22
01.5	+1.46	+1.51	−0.05	„	+0.61
02.5	+1.18	+1.28	−0.10	„	+0.56
03.5	+0.56	+0.54	+0.02	„	+0.68
04.5	−1.32	−0.62	−0.70	„	−0.04
05.5	−2.38	−1.17	−1.21	„	−0.55
06.5	−2.98	−1.43	−1.55	„	−0.89
07.5	−2.67	−2.02	−0.65	„	+0.01
08.5	−2.01	−1.52	0.49	„	+0.17
09.5	−1.90	−0.78	−1.12	„	−0.46
10.5	−1.65	−0.72	−0.93	„	−0.27

TABEL II. Onderzoek der k. 1e Berekening

	k	*Brown*	$-k$ - *Br*	$-k_c$	$-k_v$
1847.8	−0″55	+0″80	−1″35	−0″21	−1″14
48.9	+1.38	+0.76	+0.62	„	+0.83
50.1	+1.91	+1.44	+0.47	„	+0.68
51.2	+1.92	+1.20	+0.72	„	+0.93
52.4	+2.45	+1.85	+0.60	„	+0.81
53.5	+1.88	+2.03	−0.15	„	+0.06
54.6	+1.40	+1.44	−0.04	„	+0.17
55.8	−0.31	+1.31	−1.62	„	−1.41
56.9	−1.82	0.00	−1.82	„	−1.61
58.1	−0.66	−1.17	+0.51	„	+0.72
1862.5	−1.23	−1.53	+.030	−0.17	+0.47
63.5	−1.78	−1.20	−0.58	„	−0.41
64.5	−1.09	−0.06	−1.03	„	−0.86
65.5	+0.15	+0.50	0.35	„	−0.18
66.5	−0.10	+0.36	−0.46	„	−0.29
67.5	+0.36	+0.83	−0.47	„	−0.30
68.5	+1.46	+0.77	+0.69	„	+0.86
69.5	+1.56	+0.24	+1.32	„	+1.49
70.5	+1.14	+0.62	+0.52	„	+0.69
71.5	+0.36	+0.64	−0.28	„	0.11
72.5	+0.12	+0.27	−0.15	„	+0.02
73.5	−0.16	+0.60	−0.76	„	−0.59
74.5	−0.60	+0.27	−0.87	„	−0.70
1890.5	−0.48	+0.20	−0.68	−0.58	−0.10
92.5	−0.87	+0.24	−1.11	„	−0.53
93.5	−1.04	−0.40	−0.64	„	−0.06
94.5	−1.34	−0.28	−1.06	„	−0.48
95.5	−0.44	−0.70	+0.26	„	+0.84
96.5	−1.16	−1.56	+0.40	„	+0.98
97.5	−1.77	−1.44	−0.33	„	+0.25
98.5	−2.10	−1.44	−0.66	„	−0.08
99.5	−2.83	−1.53	−1.30	„	−0.72
1900.5	−1.12	−0.45	−6.67	„	−0.09
01.5	−0.52	+0.38	−0.90	„	−0.32
02.5	−0.01	+0.75	−0.76	„	−0.18
03.5	+1.64	+1.70	−0.06	„	+0.52
04.5	+2.32	+1.84	+0.48	„	+1.06
05.5	+0.66	+1.10	−0.44	„	+0.14
06.5	+0.26	+0.92	−0.66	„	−0.08
07.5	−0.74	+0.16	−0.90	„	−0.32
08.5	−1.06	−0.96	−0.10	„	+0.48
09.5	−2.14	−0.98	−1.16	„	−0.58
10.5	−2.54	−1.15	−1.39	„	−0.81

TABEL III. Onderzoek der h en k. 2e Berekening.

	$-h_c$	$-k_c$	$-h_v$	$-k_v$
1847.8	−0″78	−0″05	+0″83	−1″30
48.9	„	−0.06	+0.84	+0.68
50.1	0.77	0.07	+0.63	0.54
51.2	„	0.08	+0.74	+0.80
52.4	„	−0.09	−0.19	+0.69
53.5	−0.76	−0.10	−0.20	−0.05
54.6	„	0.11	0.35	+0.07
55.8	„	0.12	+0.83	−1.50
56.9	−0.75	0.13	+0.45	+1.69
58.1	„	0.14	+1.64	−0.65
1862.5	−0.73	−0.18	−1.05	+0.48
63.5	−0.72	0.19	0.64	0.39
64.5	„	−0.20	−0.21	−0.83
65.5	„	−0.21	+0.78	−0.14
66.5	−0.71	−0.22	+0.60	−0.24
67.5	„	0.23	+1.36	0.24
68.5	„	−0.23	+0.91	+0.92
69.5	−0.70	−0.24	−0.51	+1.56
70.5	„	−0.25	−0.53	+0.77
71.5	„	−0.26	−0.17	−0.02
72.5	−0.69	−0.27	−0.77	+0.12
73.5	„	0.28	−0.51	−0.48
74.5	„	0.29	+0.14	−0.58
1890.5	−0.63	0.44	−0.24	0.24
92.5	„	−0.45	+0.14	−0.66
93.5	„	−0.46	+0.95	−0.18
94.5	−0.62	−0.47	+0.58	−0.59
95.5	„	−0.48	+0.42	+0.74
96.5	„	−0.49	−0.39	+0.89
97.5	−0.61	−0.50	−0.91	+0.17
98.5	„	−0.50	−0.83	−0.16
99.5	„	−0.51	−0.10	−0.79
1900.5	−0.60	−0.52	+0.16	−0.15
01.5	„	−0.53	+0.55	0.37
02.5	„	−0.54	+0.50	−0.22
03.5	−0.59	−0.55	+0.61	+0.49
04.5	„	0.56	0.11	+1.04
05.5	„	−0.57	−0.62	+0.13
06.5	−0.58	−0.58	−0.97	−0.08
07.5	„	−0.59	−0.67	−0.31
08.5	„	−0.59	+0.09	+0.49
09.5	−0.57	−0.60	−0.55	−0.56
10.5	„	0.61	−0.35	−0.78

coëfficienten heeft, nl. de termen hier boven met Romeinsche cijfers geteekend.

Daartoe zijn tabellen gemaakt van de $-h_v$ en $-k_v$, (naar de 1e berekening), waarbij alle BROWN'sche termen waren aangebracht behalve de te onderzoeken term. De jaaruitkomsten zijn dan zoo bijeengevoegd, dat groepen gevormd werden met waarden van het argument van den onderzochten term tusschen 0° en 10°, 10° en 20° enz., met dien verstande dat de uitkomsten voor de verschillende kwadranten, waar noodig door teekenomkeering, herleid werden tot die voor het eerste kwadrant. De h en k leveren dan, wanneer wij de BROWNsche termen door $a \sin(g + \chi)$ voorstellen, elk negen vergelijkingen op van den vorm $-h_v = a \cos \chi$ en $-k_v = a \sin \chi$.

Nu is $\chi = \chi_0 + \mu(t - 1900.0)$ en, daar we hier de periode als bekend aannemen, kunnen we nu voor elken term uit de waarnemingen de waarde voor a en χ_0 afleiden naar

$$tg\,(\chi_0 + \mu(t - 1900.0)) = \frac{-k_v}{h_v} \qquad a^2 = h_v^2 + k_v^2 \quad ^{1)}$$

Bij deze afleiding zijn aan de verschillende vergelijkingen gewichten toegekend in overeenstemming met het aantal jaren dat tot hare vorming medewerkte.

De gevonden uitkomsten, vergeleken met die volgens de theorie volgen hieronder:

		a		χ_0
		Theorie	Waarn.	Waarn.-Theorie
BROWN	I	+ 0″66	+ 0″61	+ 1°2
	II	+ 1.14	+ 1.34	— 2.0
	III	+ 0.44	+ 0.58	— 21.9
	IV	+ 0.28	+ 0.19	— 26.0
	V	+ 0.50	+ 0.35	+ 19.5

Deze overeenstemming mag bevredigend genoemd worden en rechtvaardigt zeker het aanbrengen der BROWN'sche termen ten volle.

Ten slotte is voor den term Br. II, de Jupitersevectie, ook nog getracht uit de waargenomen h en k de periodelengte af te leiden. Nadat de $-h$ en $-k$, verbeterd voor alle andere termen weder voor elk jaar voorgesteld waren door

$$-h_v = a \cos \chi \qquad -k_v = a \sin \chi \quad ^{2)}$$

[1]) Voor Br. V hebben we alleen een coëfficient k, zoodat de afleiding voor dezen term eenigszins anders wordt.

[2]) Onze χ is met de door NEWCOMB ingevoerde en ook door E. F. v. D. SANDE BAKHUYZEN gebruikte N verbonden door $\chi = N - 90°$.

Voor de h_v en k_v waren nu de waarden naar de 2e berekening aangenomen.

is telkens de waarde van χ berekend en deze waarden zijn dan tot 7 groepen vereenigd, als volgt:

Tijdvak	Gem. Epoche	χ	$W-B$
1847.8–58.1	1852.9	134°	+ 20°
62.5–68.5	1865.5	344	— 35
69.5–74.5	1872.0	523	+ 7
90.5–95.5	1893.3	985	+ 20
1896.5–00.5	1898.5	1112	+ 37
1901.5–05.5	1903.5	1154	— 27
1906.5–10.5	1908.5	1272	— 14

Elke groep geeft eene normaalwaarde voor χ en deze zijn dan voorgesteld door vergelijkingen

$$\chi = \chi_0 + \mu\,(t - 1900.0).$$

Aan de eerste vergelijking gaf ik een gewicht 0.7, aan de andere het gewicht 1. Deze naar kleinste kwadraten opgelost, gaven:

$$\chi_0 = 1107°.1 = 27°.1 \qquad \mu = 21°.085$$

De laatste kolom der tabel geeft de verschillen Waarn.—Berek. De gevonden jaarlijksche verandering van het argument is dus 0°.43 grooter dan die welke uit de theorie volgt 20°.65.

Newcomb vond 21°.6

Bakhuyzen „ 19°.35.

Het argument voor 1900.0 wordt nu 14°.3 grooter gevonden dan volgens de theorie; voor de gemiddelde epoche der waarnemingen 1886 bedraagt echter het verschil slechts + 8°.3, terwijl mijne voorgaande berekening opleverde W—Th = — 2°.0.

Wij gaan nu over tot het onderzoek der twee stellen waarden voor $-h_r$ en $-k_r$, welke na correctie voor alle Brown'sche termen nog steeds eene periodiciteit blijven vertoonen, al is de amplitude zeer verminderd.

Door grafische voorstelling en enkele voorloopige berekeningen kwam ik tot de overtuiging, dat eene zoo goed mogelijke aansluiting door een correctieterm van negenjarige periode zou worden bereikt. De waarden van h en k bleken hierin geheel overeen te stemmen en samen op een term van den vorm $a \sin (g+\chi)$ te wijzen.

Ik heb toen de juiste lengte dier periode nog nader op de volgende wijze onderzocht. Uitgaande van den vorm $a \sin (g + \chi)$

zoodat $-h_v = a \cos \chi \quad -k_v = a \sin \chi$

en van de 2e berekening h_c en k_c werd de waarde van χ voor elk jaar als volgt gevonden:

1847.8	303°	1862.5	155°	1890.5	225°	1901.5	326°
48.9	39	63.5	212	92.5	282	02.5	336
50.1	40	64.5	257	93.5	349	03.5	39
51.2	48	65.5	350	94.5	314	04.5	96
52.4	106	66.5	339	95.5	60	05.5	168
53.5	194	67.5	350	96.5	116	06.5	185
54.6	169	68.5	45	97.5	170	07.5	257
55.8	299	69.5	107	98.5	191	08.5	80
56.9	285	70.5	124	99.5	263	09.5	226
58.1	22	71.5	188	1900.5	317	10.5	245
		72.5	171				
		73.5	224				
		74.5	286				

Nu werden deze waarden van χ tot 7 groepen vereenigd en de gemiddelde uitkomsten voor deze groepen voorgesteld door vergelijkingen $\chi = \chi_0 + \mu\,(t - 1900.0)$; de eerste groep verkreeg het gewicht 0.7, de andere gewichten 1.

Tijdvak	Gem. Epoche	χ	$W-B$
1847.8—58.1	1852.9	150°	+ 50
62.5 68.5	1865.5	655	+ 2
69.5—74.5	1872.0	903	— 12
90.5—95.5	1893.3	1758	— 17
96.5—00.5	1898.5	2011	+ 27
1901.5—05.5	1903.5	2209	+ 23
1906.5—10.5	1908.5	2359	— 29

Door oplossing der 7 vergelijkingen naar kleinste kwadraten werd gevonden:

$$\chi = 244°.7 + 40°.35\,(t - 1900.0).$$

De verschillen W—B zijn hierboven opgegeven.

Voor de periodelengte wordt nu 8.92 jaar gevonden en zij mocht dus op negen jaar aangenomen blijven, waarmede de verdere berekeningen reeds geschied waren. Wij hebben

$$-h_c = a \cos \{\chi_0 + 40^\circ (t - t_0)\}$$
$$-k_c = a \sin \{\chi_0 + 40^\circ (t - t_0)\}$$

en stellen nu

$$-h_c = \beta \sin 40^\circ (t - t_0) + \gamma \cos 40^\circ (t - t_0)$$
$$-k_c = \beta' \sin 40^\circ (t - t_0) + \gamma' \cos 40^\circ (t - t_0).$$

Wij hebben dan

$$\beta = -a \sin \chi_0 \qquad \gamma = a \cos \chi_0$$
$$\beta' = a \cos \chi_0 \qquad \gamma' = a \sin \chi_0 .$$

Ik berekende echter de 4 coëfficienten elk voor zich. Daarbij werd de eerste reeks van Newcomb wegens hare geringere nauwkeurigheid buiten rekening gelaten. Zoo werd gevonden vooreerst voor t_0 1894.5 aannemende, naar de beide rekenwijzen A en B:

A

Elke reeks berekend met de eigen h_c en k_c

$$\beta = -0''.30 \quad \gamma = +0''.68 \quad \beta' = +0''.60 \quad \gamma' = +0''.16$$

B

De h_c en k_c berekend volgens de formule $a + bt$

$$\beta = -0''.29 \quad \gamma = +0.63 \quad \beta' = +0.60 \quad \gamma' = +0.14$$

De berekening B komt mij voor de meest juiste te zijn, maar de verschillen tusschen beide zijn zeer gering. Wij zien verder dat zeer bevredigend voldaan wordt aan de betrekkingen $\beta' = \gamma$ en $\beta = -\gamma'$ en mogen dus aannemen naar berekening B:

$$a \sin \chi_0 = +0''.22$$
$$a \cos \chi_0 = +0''.62 \cdot$$

waaruit

$$\chi_0 = 19^\circ.53$$
$$a = 0''.66$$

De gevonden waarde van χ_0 moet nog eene kleine verbetering ondergaan, doordien de verandering per jaar niet geheel juist was aangenomen; in aanmerking nemende dat de gemiddelde epoche der waarnemingen ongeveer 1886 is, wordt die verbetering $+2^\circ.98$.

Ten slotte de epoche op 1900.0 stellende vinden wij voor onzen empirisch bepaalden term

$$+0''.66 \sin \{\mu + 244^\circ.4 + 40^\circ.35\ (t - 1900.0)\}.$$

De nu bepaalde waarde van het argument voor 1900.0 sluit dus zeer goed met die welke boven gevonden werd. De periode van

dezen term verschilt weinig van die van Brl; hun onderling verloop is 3°.43 per jaar; in 52 jaren maakt dit echter 180° zoodat beide termen niet bijeen mogen gevoegd worden.

De volledige formules der door mij gevonden correcties, die nog moeten toegevoegd worden, wanneer de Brown'sche storingstermen in rekening zijn gebracht, zijn dus

$$-h = -0''.60 + 0''.0034\{t - 1900.0\} + 0''.66 \cos\{244°.4 + 40°.35\,(t - 1900.0)\}$$
$$-k = -0''.52 - 0''.0090\{t - 1900.0\} + 0''.66 \sin\{244°.4 + 40°.35\,(t - 1900.0)$$

De beide periodieke termen kunnen ook samengevoegd worden, zooals hierboven geschied is.

Gaan wij nu nog de beteekenis der gevonden uitkomsten na, vooreerst wat betreft de niet periodieke termen. Wij hebben

$$-h_c = +2\delta e$$
$$-k_c = -2e\delta\pi$$

waarin δe en $\delta\pi$ de correcties aan de excentriciteit en perigaeumlengte volgens de tafels van Hansen voorstellen.

Wij vinden dus:

$$\delta e = -0''.30 + 0''.0017\,(t - 1900.0)$$
$$\delta\pi = +4''.7 \quad + 0''.082 \quad (t - 1900.0).$$

De voor de excentriciteit gevonden verbetering der jaarlijksche verandering is zeker te klein om gewaarborgd te zijn. De gevonden correctie aan te brengen aan de *perigaeum-beweging* volgens Hansen kunnen wij vergelijken met wat daarvoor door anderen gevonden is.

De correctie $+0''.08$ moet worden aangebracht aan de tafelwaarde van Hansen voor de siderische beweging per Juliaansch jaar voor 1850.0, 146435''.23, die door hem aan waarnemingsresultaten ontleend was.

Wij verkrijgen dus voor 1850.0:

Jaarl. bew. van π = **146435''.31**.

Cowell vond uit zijne bewerking der waarnemingen te Greenwich (Monthly Notices Jan. 1905) 146435''.38 op weinig na in overeenstemming met het hier verkregen resultaat.

Brown geeft (Monthl. Not. April 1904) als resultaat zijner theoretische berekening van de perigaeumbeweging twee waarden geldende voor twee verschillende waarden van de aardafplatting n.l. 1 : 292.9 en 1 : 296.3. Daaruit extrapoleerende voor de tegenwoordig als de meest juiste te beschouwen waarde 1 : 297.5, vinden wij ook voor 1850.0

Jaarl. bew. van π = **146435''.05**

waarvoor Brown als extreme possible error $\pm 0''.10$ opgeeft.

Onze uitkomst 0".26 grooter is dus in vrij bevredigende overeenstemming met de theorie.

Wat de periodieke termen betreft is het zeer bevredigend dat de BROWN'sche storingstermen zoo goed door de waarnemingen bevestigd worden. Het is echter opvallend dat na BROWN's grondige en uitvoerige onderzoekingen de waarnemingen nu noch een storingsterm met een coëfficient van 0".66 verraden, die theoretisch niet verklaard is.

Toch geloof ik dat wij tot dit besluit genoopt worden en dat het vermoeden van E. F. BAKHUYZEN (Versl. Akad. Amsterdam **12**, 1903, 386), toen hij den BROWN'schen term I (= N°. 23) niet in de waarnemingen kon weervinden, bevestigd wordt, dat in de beschouwde jaren een andere term zijn invloed tegenwerkte. Wij vinden nu dat bij volkomen gelijke coefficienten beider argument in 1863 180° verschilde.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. n°. 134*c* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden H. KAMERLINGH ONNES en SOPHUS WEBER. „*Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen III. Vergelyking der verkregen uitkomsten met de wet der overeenstemmende toestanden.*

§ 1. *Afhankelijkheid van de wrijving van de temperatuur.* Wij hebben deze in onze vorige Mededeelingen reeds ter sprake gebracht. Het bleek, dat noch voor waterstof noch voor helium de formule van SUTHERLAND ook maar eenigermate met de waarnemingen bij lagere temperatuur overeenstemt [1]). Met de formule van REINGANUM, die op veel meer bevredigende wijze is afgeleid is het, ofschoon zij uitgaat van overigens aannemelijke voorstellingen omtrent den bouw en de onderlinge werking der moleculen, nog slechter gesteld, zoolang men C daarin als standvastig beschouwt. Dit is ook onmiddellijk in te zien wanneer men bedenkt, dat de formule van SUTHERLAND als eene eerste benadering tot de formule van REINGANUM kan worden beschouwd, en de weggelaten termen een verdere afwijking van de

[1]) Kort na onze mededeeling is een belangrijke verhandeling van EUCKEN in de Phys. Zeitschrift (15 April. 1913) verschenen, waarin waarnemingen omtrent de wrijving van helium en waterstof uit een nog te verschijnen verhandeling van VOGEL worden medegedeeld. Deze bevestigen binnen de grenzen van nauwkeurigheid, die voor VOGEL's waarnemingen op 5% bij waterstof-temperaturen wordt aangegeven, onze metingen waarvan de nauwkeurigheid bij waterstoftemperaturen op ongeveer 1% te stellen is.

waarneming tengevolge moeten hebben. Ook met de empirische correctie van REINGANUM's C, die RAPPENECKER heeft voorgesteld, is het niet mogelijk bij de lage temperaturen tot eene, zij het dan benaderde, aansluiting te komen.

Men zou nu bij helium bijv. $C = C' T lg T$ kunnen stellen om tot overeenstemming met de waarneming te komen. Maar dan zou REINGANUM's formule eenvoudig in onze interpolatie formule overgaan.

KEESOM heeft in Suppl. n°. 25 en 26 dezer Mededeelingen aangetoond, dat de tweede viriaalcoëfficient in de toestandsvergelijking voor waterstof bij temperaturen, waarbij dit gas als tweeatomig mag worden beschouwd, zeer bevredigend kan worden verklaard door te onderstellen dat de waterstofmoleculen harde bollen met electrische doubletten in 't middenpunt zijn. Zijne formule voor het botsingsviriaal in deze omstandigheden geeft eene verandering van den straal van het molecuul met de temperatuur, welke voor hoogere temperaturen vrijwel overeenkomt met de uit de wrijving met $\frac{\eta_0 \sqrt{T_0}}{\eta_0 \sqrt{T}}$ afgeleide. Bij lagere temperaturen waarbij de waterstof zich als een éénatomig gas gedraagt, wordt de formule voor harde bollen met een centrale kracht volgens de wet r^{-7} van toepassing en vindt KEESOM dit wederom door de verandering van de wrijving met de temperatuur bevestigd.

Maar bij het afdalen tot —193° C. doen zich, in overeenstemming met wat wij boven omtrent de formule van SUTHERLAND vermeldden, reeds afwijkingen voor en bij lagere temperaturen worden de waarden van de wrijving veel te klein.

Voor helium kan geen der uit theoretische beschouwingen afgeleide formules eene voorstelling der waarnemingen geven; voorloopig beschikken wij voor deze stof slechts over onze empirische voorstelling, die ook voor waterstof tot lagere temperaturen geldt dan de theoretische formules n.l. tot aan de temperatuur van gereduceerde zuurstof. Wat nu de formule voor helium betreft, zoo is het niet onmogelijk, dat in plaats van eene rechte lijn in het logarithmisch diagram, eene moet worden gesteld, die bij lagere temperaturen en misschien ook bij hoogere temperaturen iets naar grootere waarden der wrijving kromt.

§ 2. *Toepassing van het beginsel van de mechanische gelijkvormigheid op de vergelijking der wrijvingscoëfficienten in overeenstemmende toestanden.*

Mogen twee stoffen als mechanisch gelijkvormig bewegende molekuulstelsels worden opgevat, zoo volgt daaruit [1]), dat de wrijvingscoefficienten bij beide in overeenstemmenden toestanden in een vaste,

[1]) H. KAMERLINGH ONNES. Verh. Kon. Akad. Amsterdam 21, p. 22. 1881 Beibl. 5. p. 718. 1881.

uit de verhouding der voor elk der beide stelsels geldende eenheden van lengte, tijd en massa te berekenen verhouding moeten staan. Omgekeerd kan men uit de waarden van

$$\frac{1}{2} \log \frac{\eta}{\sqrt{T}\sqrt{M}} = lg\, \sigma - lg\, c$$

waar M het moleculair gewicht, σ de gemiddelde straal van het molecuul, opgemaakt op de wijze, die voor het vraagstuk der wrijving in aanmerking komt, en c eene voor alle stoffen gelijke constante is, bij gelijkheid der krommen, die η als functie van $\frac{T}{T_k}$ uitdrukken, besluiten tot de verhouding der aan de vergeleken mechanisch gelijkvormige [1]) stelsels toe te schrijven eigen lengte eenheden. Met behulp van de wrijvingscoefficienten kunnen wij dus tot een vergelijking van de zooeven nader omschreven gemiddelde moleculstralen komen, en het is nu de vraag in hoeverre de gevonden verhouding overeenkomt met die van de gemiddelde moleculstralen, bepaald op de wijze zooals dit bij de afleiding der toestandsvergelijking noodig is. Was deze overeenstemming volkomen, zoo zouden, wanneer de zooeven gegeven uitdrukking van σ in gereduceerde grootheden wordt overgebracht de kromme lijnen, die de alsdan gevonden logarithmen van de gereduceerde σ als functies van de logarithme van de gereduceerde temperatuur voor de verschillende stoffen voorstellen, op elkaar moeten vallen. Bijgaande figuur brengt tot uitdrukking in hoever dit het geval is. Bij de constructie is gebruik gemaakt van $M^{-1/2}\, T_k^{-1/6}\, p_k^{2/3}$ als het verhoudingsgetal waarmede de wrijvingscoefficienten [2]) op een zelfde denkbeeldig systeem gereduceerd worden. Wij hebben hierbij p_k en T_k, die voor den kritischen toestand gelden, als bepalende grootheden aangenomen en de beschouwing van deviatie-functies [3]) tot later uitgesteld.

In de eerste plaats valt in het oog de groote afwijking van het helium. In § 1 hebben wij opgemerkt, dat het karakter van de wrijving van het helium kan worden uitgedrukt door de constante in de krachtwet r^{-q} bij Reinganum en Keesom voor te stellen door $c'\, T \log T$. Misschien wijst dit op eene toename van de grootheid die de attractie van het helium bepaalt, met de temperatuur. Wij herinneren eraan, dat Kamerlingh Onnes er toe gebracht werd een dergelijke toename van de attractie grootheid met de temperatuur

[1]) Strenger: mechanisch stationair gelijkvormig. Zie Kamerlingh Onnes en Keesom Suppl. Leiden Comm. no. 23, p. 694.

[2]) Leiden Comm. no. 12, p. 9.

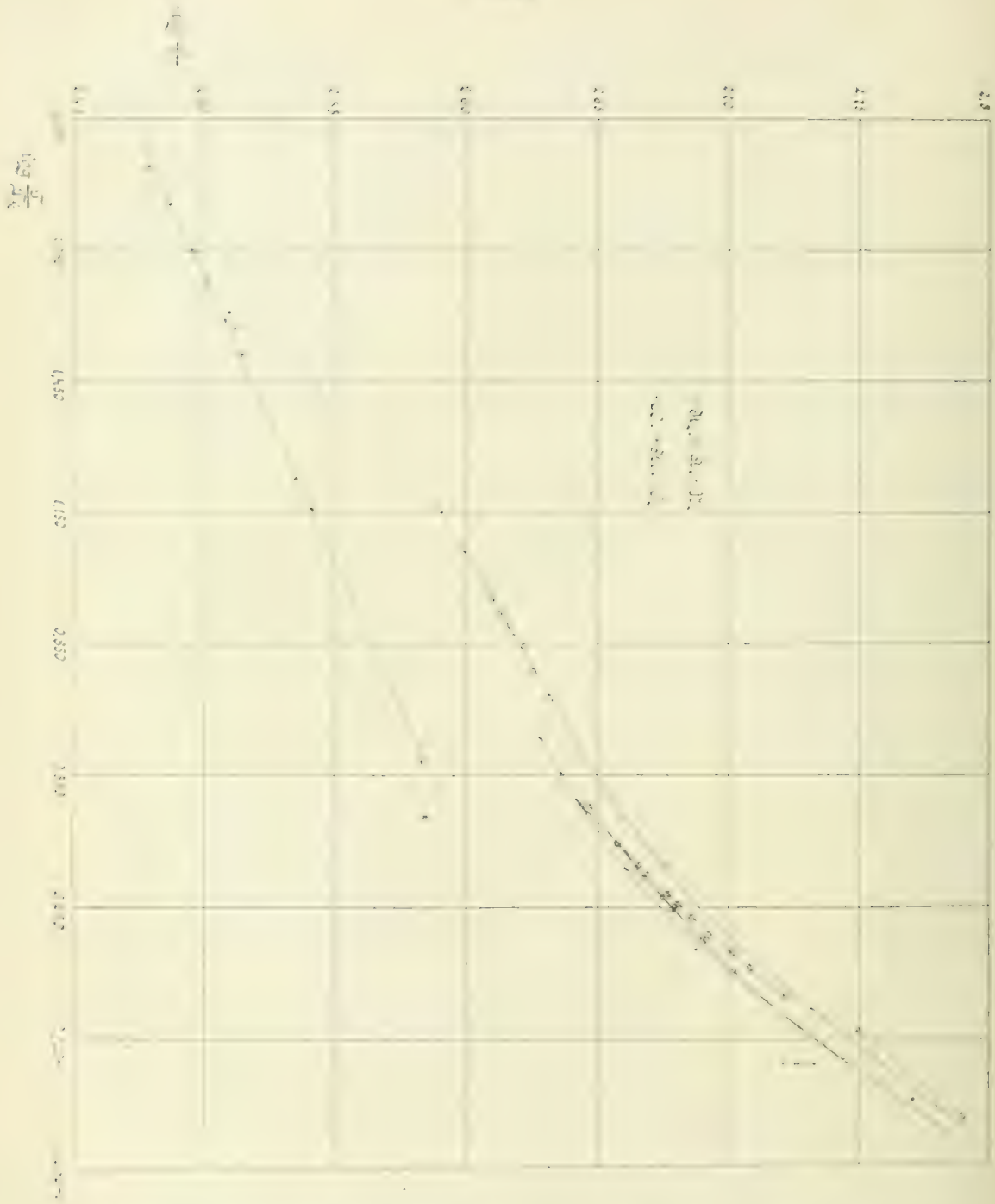
[3]) Kamerlingh Onnes en Keesom. Suppl. no. 23 Leiden. Comm. § 38. De door Keesom Suppl. Leiden Comm. no. 25. p. 12, noot 3 voor waterstof gevonden vergelijkingsgrootheden geven 6 %, afwijking voor waterstof en argon, de hier toegepaste 9 %.

aan te nemen om eigenaardigheden bij het vloeibaar helium te verklaren en KEESOM bij het behandelen van de tweede viriaal-coëfficiënt van het helium bij hoogere temperaturen heeft opgemerkt, dat eigenaardigheden hierin aan dezelfde oorzaak zouden kunnen worden toegeschreven; hier zou nu het terugtrekken van de attractiespheer (of sterker terugtrekken dan bij andere stoffen) evenzoo de oorzaak van een geringere afname der wrijving bij het afdalen tot lagere temperaturen kunnen zijn. Er zou echter ook eene uitzetting van het molecuul (hier tevens het atoom) met de temperatuur kunnen optreden, en eindelijk zouden beide verschijnselen, afhankelijk van een gemeenschappelijke oorzaak, samen kunnen gaan. De in § 1 ter sprake gebrachte mogelijke geringe kromming van de lijn van helium in het logarithmisch diagram in anderen zin als de overige lijnen, welke het verschil van het helium van de overige stoffen tot uitdrukking brengt, zou dan ook op rekening van deze verandering der attractie moeten worden gesteld.

Wat bij het helium de afwijking van de helling van de lijn van die, welke voor een groot temperatuurgebied bij de andere stoffen geldt zou verklaren, kan ook misschien bijdragen tot de verklaring van de afwijking van de formule van REINGANUM bij lage temperatuur doordat de grootheid, die de attractie bepaalt, kleiner wordt.

Bij deze afwijking treedt bij waterstof eene duidelijke verandering van de helling der kromme op. Merkwaardig is het, dat hetzelfde als bij waterstof ook bij stikstof en misschien ook bij zuurstof en kooloxyd wordt gevonden en dat het punt waar dit geschiedt voor waterstof en stikstof en misschien ook voor zuurstof en kooloxyde bij eenzelfde gereduceerde temperatuur schijnt te liggen. Is dit het geval dan zou de verandering, die volgens KEESOM bij de waterstofmoleculen als een overgang van harde bollen met electrische doubletten tot harde bollen met een centrale kracht r^{-9}, wat de wrijving betreft, mag worden opgevat, een voor deze verschillende stoffen gelijkvormig proces zijn dat door dezelfde eenheden van lengte, tijd en massa bepaald wordt als die voor de kritische grootheden gelden, terwijl dit punt voor tweeatomige stoffen met het veranderingspunt in de specifieke warmte alleen in het bijzondere geval van waterstof samenvalt.

Er blijft nog over te wijzen op de systematische verschillen tusschen de verschillende stoffen, die uit het niet samenvallen der krommen blijken. Opvallend is dat zij voor 't grootste deel door een verschuiving kunnen worden opgeheven (uitgezonderd een deel van argon). De middelwaarde van den moleculstraal, die voor de wrijving in aanmerking komt schijnt dus van de middelwaarde, die voor de toestandsvergelijking bij de kritische temperatuur in aanmerking



komt systematisch te verschillen, doch beide staan voor de verschillende stoffen over het geheele temperatuurgebied in eene standvastige verhouding. Men zou dit bijvoorbeeld op rekening van een meer langgerekten vorm van het molecuul bij die stoffen, welke de kleinste wrijving geven, kunnen stellen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 134*d* uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS, „*Magnetische onderzoekingen. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen*".

§ 1. *De susceptibiliteit van samengeperste zuurstof tusschen* 17° *C. en temperaturen om en bij de kritische van zuurstof.* In onze vorige Mededeeling hebben wij in verband met ons onderzoek omtrent verschillende gevallen, waarin men bij paramagnetische stoffen een moleculair veld van WEISS met tegengesteld teeken kan aannemen, de reeds lang beraamde en spoedig te verwachten voortzetting van de onderzoekingen van KAMERLINGH ONNES en PERRIER ter sprake gebracht, die ten doel hebben bij zuurstof den invloed van het bijeenbrengen der moleculen tot verschillende dichtheid op de afwijking van de wet van CURIE na te gaan. In de richting van die voortzetting hebben wij al vast getracht uit te maken of bij gasvormige zuurstof bij temperaturen beneden de gewone en boven de kritische temperatuur van dit gas een Δ optreedt. Daartoe hebben wij de susceptibiliteit van samengeperste zuurstof tusschen 17° C. en —126°.7 C. gemeten. Daarbij hebben wij de aantrekkingsmethode toegepast in denzelfden vorm als bij het onderzoek der paramagnetische zouten in de vorige Mededeeling. Een koperen van onderen gesloten buisje van 10 cM. lengte, 8 mm. uitwendige en 6 mm. inwendige doorsnede, van boven voorzien met een capillair, door welke het met zuurstof op druk kon worden gevuld, en de eene maal met een fijn kraantje waarin de capillair eindigde, de andere maal gesloten door deze capillair, nadat zij tot vulling gediend had, dicht te knijpen en vervolgens dicht te soldeeren, werd bij kamertemperatuur tot 100 atmosferen met zuurstof gevuld. De proef werd vervolgens herhaald met het ledige buisje in dezelfde baden. Gevonden werd: (p. 1536)

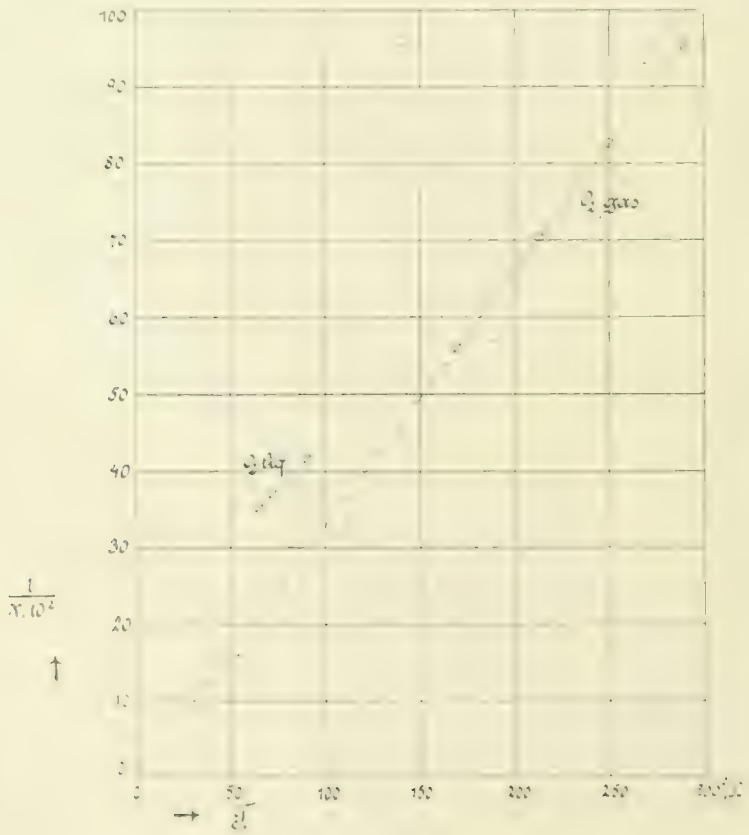
De proeven zijn voor de vraag waarop het hier aankomt als vergelijkend te beschouwen, maar tevens is de absolute waarde der susceptibiliteit bij 289°.9 K. bepaald. Zij komt vrijwel overeen met die van WEISS en PICCARD. Als manometer diende een metaalmanometer die vergeleken was met een waterstofmanemeter gaande tot 120 atmosferen. De dichtheid van zuurstof werd ontleend aan AMAGAT. χT blijkt binnen de grenzen van de nauwkeurigheid, (die ongeveer 1 % bedraagt) standvastig te zijn tot het kookpunt van ethyleen (169°.6 K). De beide punten in ethyleen, verdampende onder gereduceerden druk, wijken iets af, maar hieraan mag niet veel gewicht worden gehecht, daar deze temperaturen niet nauwkeurig bekend waren.

TABEL I. Gasvormige zuurstof ($d_N = 100$)
$H = 10$ tot 18 kilogauss

T	$\chi . 10^6$	$\chi . T . 10^4$	Bad
289.9 K.	105	304	in de lucht
249.7	121	302	vloeibaar chloormethyl
212.1	142	301	
169.6	179	304	vloeibaar ethyleen
[157.7	188	296]	
[146.6	201	295]	

Ook maakt de nabijheid van de kritische temperatuur de verdeeling van dichtheid, in het buisje onzeker.

Wij mogen wel de gevolgtrekking maken, dat binnen de grenzen van nauwkeurigheid der metingen een Δ bij zuurstof boven de kritische temperatuur bij dichtheden, die 100 maal de normale zijn,



nog niet optreedt. Daardoor wordt het weder waarschijnlijker, dat de Δ eerst bij groote dichtheden bij zuurstof optreedt en in vloeibare zuurstof tot het belangrijk bedrag van 71° kan klimmen, omdat de dichtheid tot 1000 maal de normale stijgt.

Onze waarnemingen omtrent gasvormige zuurstof zijn met die van KAMERLINGH ONNES en PERRIER, die wij in de vorige mededeeling konden bevestigen, in bijgaande figuur tot eene grafische voorstelling vereenigd; de onzekere punten in de nabijheid van de kritische temperatuur zijn daarop niet aangegeven. Het snijpunt van de lijn voor de gasvormige zuurstof met het verlengde van de lijn voor den vloeistoftoestand, blijkt geen physische beteekenis te hebben; het is gelijk in de vorige mededeeling reeds vermoed werd, aan de waarden der constanten te wijten, dat de temperatuur, welke de snijding dezer lijnen aanwijst, toevallig de gewone is, bij welke o. a. de waarnemingen van PICCARD en WEISS vallen en beneden welke tot nog toe geen waarnemingen over gasvormige zuurstof waren verricht.

(*Wordt vervolgd*)

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 135 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Mevr. P. CURIE en H. KAMERLINGH ONNES, „*Over de straling van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof.*"

Een van de merkwaardigste eigenschappen der radioactieve stoffen is wel dat de straling onafhankelijk is van de temperatuur. Ook bij de radioactieve constanten bemerkt men geen verandering met de temperatuur. Deze beide feiten staan met elkaar in verband: zij bewijzen, dat de radioactieve omzettingen niet worden aangedaan door den invloed der temperatuur, die zulk een belangrijke rol speelt bij de chemische omzettingen der moleculen.

Immers, volgens de theorie der radioactieve transformaties is de stralingsintensiteit van een enkelvoudige stof evenredig aan de transformatiesnelheid, zoodat de verandering van eene van deze grootheden eene verandering van de andere medebrengt.

De experimenteele onderzoekingen aangaande den invloed van de temperatuur hebben betrekking gehad op het meten van de radioactieve constanten en van de stralingsintensiteit van sommige stoffen. P. CURIE heeft aangetoond, dat de wet der transformatie voor de emanatie niet gewijzigd wordt bij eene temperatuur van 450° C. en evenmin bij de temperatuur van vloeibare lucht[1]. Verschillende

[1]) P. CURIE, C. R. 1903.

waarnemers hebben vastgesteld, dat de doordringende straling van het radium en het uranium een gelijk bedrag heeft bij gewone temperatuur en bij de temperatuur van vloeibare lucht [1]). Verder is de invloed van hooge temperaturen op de radiumemanatie en op hare transformatieproducten, in het bijzonder op het radium *C*, het onderwerp geweest van verscheidene onderzoekingen. De uitkomsten hebben aanleiding gegeven tot verschil van meening. Niettemin schijnt het gewettigd te besluiten, dat de afhankelijkheid van de temperatuur, die in sommige gevallen waargenomen is, toegeschreven moet worden aan bijkomstige verschijnselen van ondergeschikt belang en dat de radioactieve constanten van de genoemde stoffen niet op merkbare wijze gewijzigd worden, wanneer men de temperatuur verhoogt tot 1500° C.

Bij het groote gewicht van het vraagstuk bleef het wenschelijk de verkregen resultaten uit te breiden door het onderzoek over een grooter temperatuurgebied uittestrekken en door de nauwkeurigheid der metingen, die bij de zooeven aangehaalde onderzoekingen hoogstens 1 % heeft kunnen bedragen, te verhoogen.

Wij hebben ons ten doel gesteld af te dalen tot de temperatuur van vloeibare waterstof. Het gebruik van eene compensatiemethode stelde ons in staat eene zeer kleine verandering in de stralingsintensiteit te bepalen. De metingen hadden betrekking op de doordringende straling van het radium. De uitkomsten pleiten, binnen de grenzen van de nauwkeurigheid, die men op 0.1 % kan stellen, niet voor het bestaan van een snelwerkenden invloed op de straling ten gevolge van deze sterke verlaging van temperatuur.

Het onderzoek is uitgevoerd in het eerste deel van 1911. De voorbereidende metingen zijn verricht ten deele te Parijs, ten deele te Leiden, terwijl de definitieve metingen plaats vonden te Leiden in Juli 1911. Het plan bestaat de proeven voort te zetten en uit te breiden en dit is de reden, waarom de publicatie vertraagd is. Maar aangezien de voortzetting van het werk tot nu toe verhinderd is ten gevolge van eene langdurige ziekte van een van ons, schijnt het ons beter niet langer te wachten met het bekend maken der verkregen uitkomsten.

Toestel en inrichting der metingen.

Na eenige voorbereidende proeven hebben wij besloten den volgenden toestel (zie fig. 1 en 2) te gebruiken. De toestel bestaat uit een

[1]) Becquerel, Curie, Dewar, Rutherford.

[2]) Curie en Danne, C. R. 1904. Bronson, Phil. Mag. 1905. Makower en Russ, Le Radium, 1907. Engler, Ann. d. Phys. 1908, Schmidt, Phys. Zeitsch. 1908.

vacuumglas A waarin een koperen vat B_1 gebracht is, dat het bad van lage temperatuur bevat. Het vacuumglas, dat bovenaan vrij wijd is (A_1), bestaat onderaan uit een buisvormig deel, waarvan de lengte ongeveer 16 cM. is en de beide diameters 8.5 en 13 mm. Het koperen vat, dat goed past in het vacuumglas, is eveneens voorzien van een buisvormig deel, dat echter korter is dan dat van het vacuumglas. Deze koperen buis is onderaan (B_1) gesloten door een metalen stopje C_1, waaraan een buisje C_2 van dun aluminium (dikte

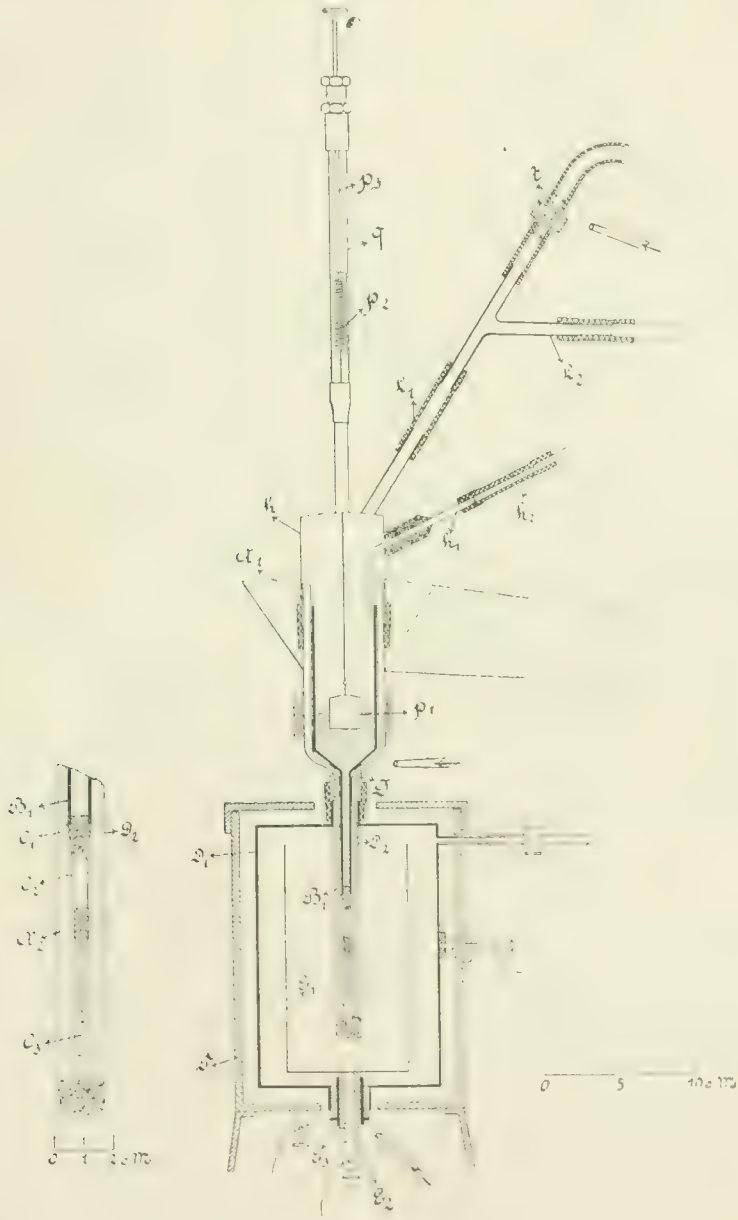


Fig. 1.

0,3 mm.) bevestigd is; in dit buisje bevindt zich een dichtgesmolten glazen buisje met het radium. De nauwe ruimte, waarin dit buisje geplaatst is, in het onderste gedeelte van het vacuumglas, is afgekoeld tot op eene temperatuur, die zeer weinig verschilt van de temperatuur van het bad; het verschil kon ternauwernood waargenomen worden, wanneer het koperen vat met vloeibare lucht gevuld was. Deze wijze van afkoeling scheen ons dus te verkiezen boven het plaatsen van het buisje zelve in het vloeibare gas, welke laatste methode steeds eenig gevaar oplevert.

De stralen, die het radium in het buisje uitzendt, zijn voor een deel van doordringenden aard. Zij gaan door de wanden van het aluminium-buisje en door de wanden van het vacuumglas heen en dringen door een metalen wand in de ionisatieruimte door. Deze bestaat uit een cylindrische doos D_1, die met een batterij verbonden is; in het deksel van deze ruimte is centrisch een buis gesoldeerd, die aan den onderkant gesloten is. De geïsoleerde electrode E_1, die den vorm van een hollen cilinder heeft, is met den electrometer verbonden. De metalen kast F_1 die met de aarde verbonden is, dient voor electrostatische bescherming. Wanneer de toestel gemonteerd is, bevindt het buisvormige deel van het vacuumglas zich in de buis D_2, die centrisch geplaatst is in de doos D_1, terwijl de sluiting verkregen wordt door middel van een stuk dikke caoutchoucslang, bevestigd om een stuk barnsteen, g dat op het vacuumglas gekit is. Zoodra het buisje met radium op zijn plaats is, worden er, aan beide zijden van de electrode E, ionen gevormd in de lucht, die de doos D_1 vult. De stroom, die door deze electrode wordt opgenomen, wordt gemeten door middel van een electrometer en een piezokwartsplaatje.

De proef bestaat nu in het meten van den ionisatiestroom, teweeg gebracht door de stralen van het radium: 1°. wanneer het radium zich op kamertemperatuur bevindt; 2°. wanneer het radium afgekoeld is tot op de temperatuur van vloeibare waterstof. De ionisatiekamer, die zich buiten het vacuumglas bevindt, blijft vrij wel op kamertemperatuur. Die kamer is luchtdicht en de massa van het gas, dat er in aanwezig is, verandert niet gedurende de proeven.

De nauwkeurigheid der metingen wordt belangrijk verhoogd wanneer men, in plaats van den totalen stroom te meten, eene compensatiemethode gebruikt. Zij bestaat hierin, dat men den te meten stroom compenseert door een stroom van tegengestelde richting, die in een tweede ionisatiekamer wordt opgewekt door een buisje met radium, dat men gedurende de proeven op constante temperatuur houdt. De stroomcompensator is van een type, dat bij radioactieve metingen zeer veel gebruikt wordt. De geïsoleerde electrode G heeft den vorm

van een buis, die aan het ondereinde gesloten is; zij is door middel van koperdraden (electrostatisch beschermd binnen met paraffine volgegoten buizen van messing) verbonden met den electrometer en met

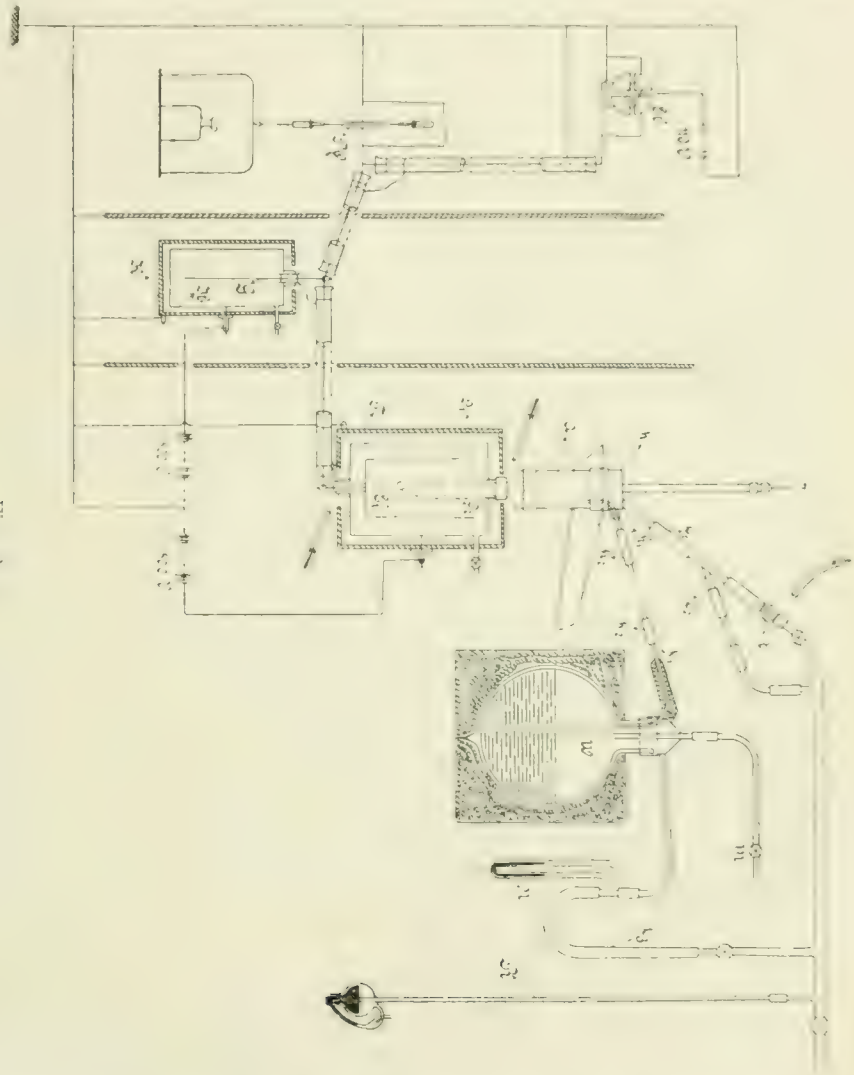


Fig. 2

de electrode E_1. Deze buis reikt tot binnen in een cylindrische doos H, die met eene batterij verbonden is en een ionisatiekamer vormt. De buitenste kast K dient voor electrostatische bescherming. De electrode G is, evenals de electrode E_1, op de gewone wijze beschermd door een met de aarde verbonden beschermingsring. In de buis G bevindt zich een toegesmolten glazen buisje met een radiumzout. De doozen D_1 en H worden op hooge potentialen van tegengesteld teeken gehouden. Onder deze omstandigheden meet men met den electrometer het verschil van de beide ionisatiestroomen,

die in de twee kamers worden opgewekt. Met stroomen van voldoende sterkte kan men op deze wijze een zeer groote nauwkeurigheid bereiken.

Het verdient nog opmerking, dat verschillende kleine onvolmaaktheden in de meetmethoden, die gewoonlijk onopgemerkt blijven, te voorschijn komen, wanneer men op de zooeven beschreven wijze te werk gaat. Om een voorbeeld te noemen, wanneer men iederen stroom afzonderlijk meet schijnt de verzadiging volkomen te zijn bij potentialen van ongeveer 500 volt. Maar wanneer het verschil der stroomen gemeten wordt, welk verschil gewoonlijk nog geen 5 % van ieder der stroomen afzonderlijk bedraagt, kon opgemerkt worden, dat de stroomsterkte onder deze omstandigheden nog met het voltage toeneemt. Wanneer de potentiaal vermeerdert van 500 tot 800 volt, vermeerdert de stroomsterkte met 2 à 3 duizendsten. Men moet dus met onveranderlijke spanningen werken.

De nauwkeurigheid wordt begrensd door de stabiliteit van de opstelling der toestellen en door de oscillaties in de radioactieve straling.

De onderzoekingen zijn uitgevoerd met radiumzouten in vasten toestand, bevat in toegesmolten glazen buisjes; het zout was fijn korrelig en de buisjes waren niet geheel gevuld. Onder den invloed van stootjes kunnen de korreltjes zich in zekere mate verplaatsen, waarvan eene geringe verandering van de verdeeling der straling binnen in de ionisatiekamers het gevolg is. Het gevaar hiervoor wordt verminderd, wanneer men van te voren een zekere rangschikking der korreltjes bewerkt door middel van kloppen, Maar niettemin bleven er toch kleine effecten van dezen aard, bij onze proeven minder dan 1 op 1000, over. Bij het verrichten van de manipulaties, die bij de proeven noodig zijn, is dus de grootst mogelijke voorzichtigheid noodzakelijk.

De radioactieve oscillaties van den ionisatiestroom vertoonen zich wanneer men de gevoeligheid der metingen hoog genoeg opvoert. Zij geven aanleiding tot onregelmatige afwijkingen, die alleen door een groot aantal metingen kunnen worden geëlimineerd. Zij zijn het minst te vreezen wanneer men werkt met gamma-stralen, zooals het geval was bij onze proeven. In ons geval konden zij geen schade aan de bepalingen toebrengen.

Het is een punt van belang, dat de ionisatiekamers eene onveranderlijke massa lucht bevatten. Wanneer men met doordringende stralen werkt, is de stroom, althans bij benadering evenredig aan de massa der geïoniseerde lucht. Wil men den stroom met groote nauwkeurigheid constant houden, dan moet men er dus voor zorgen, dat

de ionisatiekamers volkomen goed sluiten. Ieder van die kamers was voorzien van een kraan. Door de luchtmassa in de compensatiekamer te veranderen kon men den stroom in die kamer zoodanig regelen, dat men eene compensatie van het verlangde bedrag verkreeg. Men vult de beide ionisatiekamers met drooge lucht door een met watten gevulde buis, die men door middel van een slijpstuk verbinden kan aan de kraan der kamers, aan een luchtpomp en aan een manometer om het toestroomen te regelen.

Wij hebben vele voorzorgsmaatregelen moeten nemen om te verhinderen, dat de cryogene bewerkingen de oorzaak werden van isolatiefouten ten gevolge van het neerslaan van vocht uit de omgevende lucht op de sterk afgekoelde deelen van den toestel. De door ons gebruikte cryogene toestel heeft ons in staat gesteld alle moeilijkheden van dezen aard te vermijden. Deze toestel, die er overigens op ingericht was om gemakkelijk en veilig met vloeibare waterstof te kunnen werken, had bovendien dit voordeel, dat het buisje met radium alleen in aanraking kon komen met de gasvormige phase van het vloeibaar gemaakte gas in het bad, zoodat men in het geval dat dit gas waterstof was, niet te vreezen had, dat er zich vaste lucht op het buisje zou afzetten.

De cryogene toestel is geheel gesloten. Het vacuumglas draagt een deksel h van dun nieuw-zilver, die door middel van een caoutchoucring luchtdicht op het glas bevestigd is, zoodat, wanneer het buisje met radium op zijn plaats gebracht is, de toestel geëvacueerd en van te voren (door L_1) met zuivere, drooge gasvormige waterstof gevuld kan worden. Een gaatje in het stopje C_3, waarop het radiumbuisje in de aluminiumbuis rust, verzekert het drukevenwicht, dat zich gedurende deze bewerking gemakkelijk instelt, zoodat het radiumbuisje daarbij aan geen enkel gevaar wordt blootgesteld.

De vloeibare waterstof wordt in het vat B geschonken door het nieuw-zilveren buisje h_1 en door het caoutchoucbuisje h_3. Hiertoe verwijdert men het glazen stopje, dat het caoutchoucbuisje afsluit, nadat men de buis met de stop k_2 eveneens heeft weggenomen, en men verbindt het caoutchoucbuisje met de hevelbuis k_1 van het groote vacuumglas, W, waarin men de vloeibare waterstof, die van te voren bereid is, ter plaatse heeft gebracht. Voordat men de verbinding van de hevelbuis en het caoutchoucbuisje tot stand brengt zijn de toestel en het vacuumglas door middel van de buizen L_1 en L_2 in verbinding gebracht met een gashouder voor zuivere waterstof. Is de eerstgenoemde verbinding tot stand gebracht, dan verbreekt men de verbinding van het vacuumglas met den gashouder en men schenkt de vloeibare waterstof in den toestel, door middel van druk, aan

een buis met samengeperste waterstof ontleend door de kraan m, en gecontroleerd op den kwikmanometer n. De verbinding van het voorraadglas en den gashouder wordt dan weer tot stand gebracht, de hevelbuis wordt van het inlaatbuisje afgenomen, nadat het verbindingsbuisje is verwarmd en dit laatste buisje wordt onmiddellijk weer afgesloten met een glazen stopje.

Om te verhinderen, dat deze manipulaties het apparaat in trilling brengen hebben wij het caoutchoucbuisje h_2, dat gewoonlijk zoo kort mogelijk is, vrij lang genomen, maar aangezien het caoutchouc door de hevige koude zeer bros wordt, en het breken van het buisje groote last zou kunnen opleveren, hebben wij ons tevreden gesteld met eene lengte van 7 c.M. Op deze wijze zijn de stootjes gebleven beneden de grenzen van stabiliteit van den toestel, dien wij hebben gebruikt bij de proeven, waarvan in deze verhandeling sprake is. Bij een grooteren toestel, bestemd voor proeven van langen duur, meer dan 24 uur, waarmede wij echter nog slechts voorloopige bepalingen hebben kunnen verrichten, zijn wij er in geslaagd eene grootere stabiliteit te bereiken en zijn wij meer onafhankelijk geworden van de stootjes, die door de manipulaties worden veroorzaakt.

Bij het inschenken van het vloeibare gas moet men er voor zorgen, dat het koperen vat B niet overloopt, in welk geval het vloeibare gas zou kunnen doordringen in de afkoelingskamer, wat tot onregelmatigheden aanleiding zou kunnen geven en schade zou kunnen toebrengen aan het radiumbuisje. Aan den anderen kant moet men gewaarschuwd worden, wanneer het vloeibare gas verdampt is, anders zou men gevaar loopen de proeven voort te zetten zonder zeker te zijn van de temperatuur. De hoogte van de oppervlakte van het vloeibare gas leest men af met behulp van een vlotter. Deze bestaat uit een nieuwzilveren doosje p_1, opgehangen aan een zwakke veer p_2, welke veer hangt aan een stang p_3. Deze stang is verschuifbaar in een pakkingbusje, dat bevestigd is aan het bovenéinde van een glazen buisje q, gedragen door het deksel h. Naast de veer en eveneens opgehangen aan de stang bevindt zich een plat staafje, dat onderaan van eene verdeeling voorzien is. Met het oog op de zeer geringe dichtheid der vloeibare waterstof ($^1/_{14}$) is de vlotter zeer licht gemaakt. Wanneer de vlotter door het naar beneden schuiven van de veer de vloeistofoppervlakte bereikt, bemerkt men dit door eene verkorting van de veer en men leest de hoogte van den vloeistofspiegel op de schaalverdeeling en op de stang af.

Voordat men met het inschenken van het vloeibare gas begint regelt men de instelling van den vlotter op de hoogte tot waar men wil vullen. Voor het begin der metingen schuift men de veer zoo-

veel naar beneden als noodig is om door hare verlenging gewaarschuwd te worden, wanneer de vloeistof tot dat punt verdampt is, waarbij men de metingen wil staken.

De verdampende waterstof wordt afgevoerd door L_1. De buis R, waarvan het uiteinde zich onder kwik bevindt, dient als veiligheidsinrichting.

Om verzekerd te zijn van de isolatie van het vacuumglas en om stroomen te vermijden, die schadelijk zouden zijn voor de standvastigheid van de spanning der batterij, is in de buis L_1 een stuk barnsteen t ingelascht. Om te vermijden, dat het barnsteen gedurende de vulling te veel afgekoeld wordt, voert men de koude dampen gedurende de vulling af door een hulpbuis L_2, die weer afgekoppeld wordt, zoodra de vulling geeindigd is. Wanneer de verdamping van het bad stationnair is geworden, is het voldoende een luchtstroom, een weinig warmer dan de lucht van het vertrek, op het stuk barnsteen t te richten om de isolatie in stand te houden. De luchtstroom wordt geleverd door een reservoir met samengeperste lucht; de lucht stroomt door een lange buis, waarvan een gedeelte door warm water verwarmd wordt.

De verbinding van het stuk barnsteen, g, dat op het vacuumglas gekit is, met de buis D_2 van de hoofd-ionisatiekamer is met zeer veel zorg gemaakt om zeker te zijn van eene luchtdichte sluiting en om aldus te voorkomen, dat vocht zou doordringen in de vrije ruimte tusschen de buis en het vacuumglas. De neerdalende koude luchtstroomen worden door middel van een papieren scherm weggevoerd. Ook moet men rekening houden met het water, dat van het deksel langs het glas naar beneden vloeit. De zeer lage temperatuur der dampen binnen in het deksel is oorzaak, dat zich gedurende de vulling op het deksel rijp afzet, die daarna smelt. Ook wanneer de vulling reeds afgeloopen is, zal de condensatie van waterdamp uit de atmospheer voortduren; het aldus gevormde water wordt dan boven het papieren scherm, waarvan wij zooeven gesproken hebben, opgenomen door watten en onder dat scherm door filtreerpapier. Op het stuk barnsteen wordt een stroom drooge, eenigszins verwarmde lucht gericht, die tevens het onderste deel van het vacuumglas droogt.

Ten slotte moet men nog de afkoeling van de deelen, die de verbinding van de hoofdelectrode E_1 met den electrometer tot stand brengen, verhinderen. Om dit te bereiken richt men eveneens een stroom van drooge en eenigszins verwarmde lucht op den barnsteenen stop tusschen den steel E_2 en den beschermingsring E_3 onder aan de hoofd-ionisatiekamer.

De koude luchtstroomen, die van de afvoerbuizen der gassen

neerdalen, worden van de apparaten weggevoerd door middel van geschikt aangebrachte schermen en goöten. Luchtstroomingen in het vertrek zijn zooveel doenlijk vermeden om te voorkomen, dat de geïoniseerde lucht rondom de contacten zich verplaatst; deze contacten waren bovendien nog beschermd door verscheidene looden beschermingsmantels (op figuur 2 schematisch aangegeven), door tinblad enz. De invloed van de reeds meermalen genoemde warme luchtstroomen is bij kamertemperatuur gecontroleerd; zij gaven tot geen enkel influentie-verschijnsel aanleiding.

Voorbereidende proeven.

De experimenteele methode is eerst te Parijs bestudeerd onder gebruikmaking van vloeibare lucht als afkoelend bad.

De stroom in de hoofd-ionisatiekamer werd verkregen door middel van een buisje met ongeveer 0.1 gr. radiumchloruur. In de compensatiekamer werd gebruikt een buisje met ongeveer 25 mgr. radiumchloruur.

Bij de eerste proeven bevond zich het eerstgenoemde buisje in een aluminiumbuis van 0.3 mm. wanddikte; de centrale buis D_2 in de kamer D_1 was eveneens van aluminium, wanddikte 0.5 mm. De stralen doorliepen, alvorens in de ionisatiekamer door te dringen, een aluminiumlaag ter gezamenlijke dikte van 0.8 mm. en bovendien een glaslaag van ongeveer 2.5 mm. (wand van het radiumbuisje en de beide wanden van het vacuumglas).

Bij de afkoeling kon men steeds eene vermindering van de stroomsterkte in de hoofdkamer waarnemen. Deze vrij onregelmatige vermindering bedroeg ongeveer 2 %, zij was dadelijk merkbaar, zoodra de vloeibare lucht in het koperen vat werd geschonken en bereikte haar maximum in ongeveer een half uur. Wanneer men evenwel de vloeibare lucht snel uit het vat verwijderde en tevens met behulp van een thermoelement de temperatuur van het radiumbuisje volgde, kon men waarnemen, dat, terwijl de temperatuur van het radiumbuisje nog constant bleef, de stroomsterkte reeds weder steeg, om vrijwel hare oorspronkelijke waarde weer aan te nemen wanneer de geheele toestel weer op kamertemperatuur gekomen was. Men kon hieruit besluiten, dat de waargenomen vermindering der stroomsterkte niet toe te schrijven was aan eene verandering der straling van het radiumbuisje, maar op rekening van eene andere oorzaak te stellen was. Na verschillende controleproeven scheen het ten slotte waarschijnlijk, dat hier eene verandering in het absorbeerend vermogen der schermen tengevolge van hunne samentrekking bij lage temperatuur in 't spel is geweest. Het bleek dus noodzakelijk

zwaardere en dikkere schermen te gebruiken, om zeker te zijn, dat men alleen met de meest doordringende stralen werkte, waarbij verschijnselen van deze soort minder te vreezen zijn. Nadat men het radiumbuisje met een koperen buisje van 1 mm. wanddikte had omgeven, kon men inderdaad vaststellen, dat de vermindering der stroomsterkte bij het inschenken der vloeibare lucht tot slechts 0.1 °/₀ teruggebracht was; deze vermindering stelde zich in in 10 minuten. Drie opeenvolgende proeven hebben dit resultaat opgeleverd.

Het is mogelijk gebleken nog gunstiger voorwaarden te verkrijgen door de inrichting zoo te veranderen, dat de schermen waarin de absorptie der straling plaats heeft niet werden afgekoeld. Om dit te bewerkstelligen bracht men het radiumbuisje weer in de aluminiumbuis van 0.3 mm. wanddikte, de centrale buis D_1 van de kamer D_1 daarentegen werd vervangen door een messing-buis van 2 mm. wanddikte. De vermindering der stroomsterkte wordt op deze wijze geringer dan 1 op 1000. Van deze inrichting is gebruik gemaakt bij de definitieve proeven.

Definitieve proeven.

Deze proeven zijn uitgevoerd te Leiden van 20 tot 25 Juli 1911.

De ionisatiestroom in de hoofd-ionisatiekamer werd gemeten door 1100 willekeurige eenheden (ongeveer 10 electrostatische eenheden). De sterkte van den compensatiestroom was zoo geregeld, dat zij een weinig grooter was; het verschil bedroeg hoogstens 20 eenheden, dus ongeveer 2 °/₀. De voor de proeven gebruikte stralen waren de gamma-stralen.

Wij hebben 2 proeven met vloeibare waterstof kunnen nemen. Bij deze proeven was de koude ionisatiekamer, zooals wij reeds boven hebben uiteengezet, gevuld met drooge gasvormige waterstof, en was er op deze wijze voor gezorgd, dat er geen neerslag op het radiumbuisje kon ontstaan.

Bij de eerste proef had de stroom van oorspronkelijk 10.9 eenheden, na het inschenken van de vloeibare waterstof, hetgeen 15 minuten geduurd heeft, de waarde aangenomen van 14.7 eenheden. Deze verandering correspondeert met eene vermindering van den hoofdstroom ten bedrage van 0.34 °/₀. Bij de tweede proef was de gemeten stroom 18.3 eenheden sterk en zeer mooi constant, de afwijkingen in de metingen gedurende een half uur bedroegen minder dan $^1/_{10000}$ van den hoofdstroom. Nadat vervolgens de vloeibare waterstof in den toestel geschonken was, hebben zeer goed onderling overeenstemmende metingen gedurende een half uur als waarde van den stroom gegeven 18.5 eenheden,

en vervolgens na verloop van een uur 18.2 eenheden. Men is dus door deze proef, die blijkbaar onder zeer gunstige omstandigheden is verricht, gerechtigd tot het besluit, dat de afkoeling geen aanleiding is geweest tot eene verandering in de sterkte van den hoofdstroom, die 1 op 5000 zou kunnen worden gesteld.

Er is ook nog een proef gedaan bij de temperatuur van vloeibare zuurstof. De gemeten stroom was 1.8 eenheden sterk. Metingen gedaan gedurende een uur hebben voor de waarde van den gemeten stroom 2.6 bij de temperatuur van vloeibare zuurstof, eenheden opgeleverd, wat correspondeert met eene vermindering van 0.7 op 1000 van den hoofdstroom.

Het zou wenschelijk geweest zijn een grooter aantal proeven te nemen en ook om deze voort te zetten gedurende een langer tijdsverloop. Niettemin schijnt het gewettigd nu reeds vast te stellen, *dat afkoeling van radium op de temperatuur van vloeibare waterstof* (*ongeveer* 20°.3 *absoluut*) *gedurende niet langer dan anderhalf uur geen verandering in de gammastraling teweegbrengt, die het bedrag van* 1 *op* 1000 *en waarschijnlijk zelfs niet eene, die het bedrag* 1 *op* 5000 *bereikt.*

Het is dus waarschijnlijk, dat er, de bereikte nauwkeurigheid in aanmerking genomen, geen onmiddellijke of zich zeer snel openbarende invloed van deze temperatuurverlaging op de emanatie of op de actieve neerslag van snelle evolutie (radium *A*, *B* en *C*) bestaat. Maar een eventueele invloed op het radium zelf of een langzaam te voorschijn komende invloed op zijne evolutieproducten, zou zich bij deze proeven niet hebben kunnen openbaren.

Proeven met polonium.

Eenige voorloopige proeven zijn te Parijs verricht om den invloed van lage temperaturen op de straling van het polonium te bestudeeren. De proef, die alleen maar met vloeibare lucht verricht is, levert eenige moeilijkheden op. Een plaatje, waarop zich een neerslag van polonium bevond, was geplaatst onder in een lange glazen buis, die in vloeibare lucht gedompeld kon worden. Dit plaatje straalde door een dun aluminiumplaatje, dat de buis afsloot, heen in een luchtdichte ionisatiekamer, waarin de poloniumstralen door de lucht geabsorbeerd werden. De buis met het polonium werd zoo goed mogelijk luchtledig gepompt; vervolgens werd het vacuum nog verbeterd, doordat men een zijbuis, die een kleine hoeveelheid houtskool bevatte, in vloeibare lucht dompelde. De straling werd gemeten bij de gewone temperatuur en daarna toen het benedendeel van de buis in vloeibare lucht dompelde. Bij deze proeven werden bij de afkoeling verminderingen der stroomsterkte van veranderlijke grootte

waargenomen. Deze veranderingen waren des te geringer, naarmate de voorzorgen, om het vacuum te verkrijgen en in stand te houden, grooter waren. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat zij uitsluitend te wijten waren aan de condensatie van nog in den toestel aanwezige gassen op het polonium.

Proeven te Leiden verricht met een voorloopigen toestel in vloeibare waterstof hebben ons de overtuiging geschonken, dat men zich geheel zou kunnen bevrijden van deze condensaties, zelfs in vloeibare waterstof door gebruik te maken van een ionisatiekamer gevuld met zuivere gasvormige waterstof en van een zijbuis met houtskool, gedompeld in vloeibare waterstof.

Gevolgtrekkingen.

Het blijkt uit al deze proeven, die ongelukkigerwijs niet zoo volledig zijn als wij dit wel hadden gewenscht, dat de onafhankelijkheid van de straling van de temperatuur bevestigd wordt over een temperatuurgebied, uitgestrekter dan vroeger. Tevens hebben deze proeven foutenbronnen in het licht gesteld, waar men rekening mee moet houden, wanneer men de nauwkeurigheid van metingen bij zeer lage temperaturen hoog wil opvoeren.

Anatomie. — De Heer VAN WIJHE doet eene mededeeling: „*Over de Metamorphose van Amphioxus lanceolatus.*"

Amphioxus is nog altijd een der meest interessante objecten voor de morphologie der werveldieren, al zijn de tijden voorbij waarin men meende dat hij nagenoeg hun stamvader zou representeeren. Men is het er nu wel algemeen over eens, dat Amphioxus niet de grootvader der werveldieren is. Het is gebleken dat zijn organisatie in zooveel opzichten afwijkt van hetgeen als oorspronkelijk type is te beschouwen, dat sommigen hem niet voor een echten grootvader maar voor een stiefgrootvader houden, die eigenlijk heelemaal niet van de familie is en de verhoudingen van deze slechts in de war brengt.

Er zijn morphologen geweest en misschien zijn er nog, wier theorieën zoozeer in strijd bleken met de organisatie van Amphioxus, dat zij hebben voorgesteld hem uit de groep, waartoe de werveldieren behooren, te schrappen en als zij gekund hadden, hem zeker gaarne zouden hebben teruggebracht tot de groep der slakken, waartoe indertijd PALLAS meende dat hij zou behooren, die hem dan ook den naam gaf van Limax lanceolatus.

Al konden deze onderzoekers niet ontkennen dat Amphioxus met de werveldieren verwant is, om hunne theoriën te redden moesten

zij de meening uitspreken, dat deze verwantschap eene zoo verre is, dat men met zijne organisatie gerust geene rekening behoeft te houden.

Naarmate echter deze organisatie zoowel op anatomisch als embryologisch gebied beter bekend werd [1]) bleek meer en meer, dat Amphioxus in vele opzichten inderdaad zeer primitieve inrichtingen vertoont, die als uitgangspunt moeten beschouwd worden voor die der hoogere vertebraten, terwijl hij in andere opzichten zoo eigenaardige toestanden openbaart, dat deze ongetwijfeld moeten worden opgevat als afwijkingen van typen, die bij de vertebraten gerepresenteerd zijn.

Een van de merkwaardigste afwijkingen zal ik aanstonds bespreken. Het is de ligging van den mond en de kieuwspleten bij de larve vóór de metamorphose.

Na afloop der embryonale periode onderscheidt men drie stadiën in de ontwikkeling van Amphioxus: 1°. het stadium van den larvalen groei; 2°. het stadium van de metamorphose; 3°. het stadium van den postlarvalen groei.

Aan het begin van het eerste stadium is de larve 1 mm. lang; aan het einde daarvan heeft zij eene lengte tusschen 4 en 5 mm. bereikt. Bij het begin dezer periode is enkel de eerste kieuwspleet aangelegd, daarachter ontstaat allengs een tweede, een derde etc. tot een aantal van 14 tot 16 bereikt is. Al deze kieuwspleten behooren morphologisch tot de linker zijde van het lichaam; die der rechterzijde treden eerst in de periode der metamorphose op. Gedurende het stadium van den larvalen groei worden steeds nieuwe spiersegmenten (myotomen) achter aan het lichaam toegevoegd, maar reeds bij het begin der metamorphose is dit aantal kompleet. Het dier is dan nog slechts 4 tot 5 mm. lang maar bezit toch reeds het 60-tal spiersegmenten met de bijbehoorende zenuwen die ook bij het volwassen dier, dat ongeveer een vinger lang is, worden aangetroffen.

Gedurende den betrekkelijk langen tijd der metamorphose, die door Willey in 8 onderafdeelingen gesplitst wordt, grijpen verwonderlijke veranderingen plaats, niet zoozeer in het spier- of zenuwstelsel (met uitzondering van de kieuwspieren) maar vooral in den vorm en de ligging van den mond en van de kieuwspleten.

Het dier groeit niet gedurende de metamorphose, want zijne lengte

[1]) Hoe langzaam onze kennis op dit gebied voortschrijdt, moge hieruit blijken, dat de beroemde morpholoog Balfour nog in 1882 meende dat Amphioxus geen ventrale zenuwwortels zou bezitten, terwijl men, wat de dorsale zenuwwortels betreft, tegenwoordig nog zoekt waar de cellen liggen, die bij de werveldieren de spinaalganglien vormen. Ik heb onder het atriaalepithelium, dat de lever, den middel- en einddarm bedekt, een geweldig groot aantal prachtige multipolaire gangliencellen gevonden, wier ascylinder zich langs de dorsale zenuwwortels naar het ruggemerg begeeft.

bedraagt zoowel bij het begin als bij het einde daarvan tusschen 4 en 5 mm.[1]) Lengteverschillen wijzen hier niet op verdere ontwikkeling. Eene larve die een halven millimeter langer is dan eene andere behoeft niet ouder te zijn dan deze, maar is dikwijls jonger. Het heeft mij zelfs toegeschenen dat de lengte gedurende de eerste helft der metamorphose eerder iets afneemt dan toeneemt, maar de individueele verschillen zijn te talrijk, dan dat ik dit verschijnsel met zekerheid kon vaststellen. Het komt mij voor, dat het verschijnsel dat de larve gedurende de metamorphose niet groeit daaraan moet worden toegeschreven, dat zij gedurende deze periode geen voedsel tot zich neemt. Op de gronden hiervoor kom ik aanstonds terug.

Vóór de metamorphose liggen zoowel de mond als de kieuwspleten volkomen asymmetrisch; de mond ligt niet mediaan en ventraal zooals bij alle werveldieren maar aan de linkerzijde van het lichaam, en van de kieuwspleten is alleen de rij der latere linkerzijde aanwezig. Deze gedragen zich hoogst zonderling, want zij ontstaan niet aan de linkerzijde maar schijnbaar in het mediaanvlak, terwijl de voorsten der rij weldra tijdelijk naar de rechterzijde der larve verhuizen. Zij monden vrij naar buiten uit en niet in eene kieuwholte of atrium, dat eerst gedurende de metamorphose gevormd wordt door het vergroeien van eene overlangsche plooi, die zich in de larvale groeiperiode aan de linkerzijde van het lichaam over de kieuwspleten gevormd heeft met eene dergelijke plooi, die aan de rechterzijde van het lichaam ontstaan is.

Gedurende de metamorphose treedt ook de rechterrij der kieuwspleten — ten getale van 8, zelden 7 of 9 — op, die niet direct naar buiten, maar in de kieuwholte uitmonden. De spleten der linkerzijde, die tijdelijk naar de rechter verhuisd waren, keeren nu terug naar den kant waartoe zij behooren.

Ik kan de waarneming van Willey bevestigen, dat de eerste linker kieuwspleet aborteert en dat ook de 10. tot 16. gedurende de metamorphose te gronde gaan. Aan het einde der metamorphose is het jonge dier dan ten opzichte der kieuwspleten symmetrisch en zijn er 8 aan de linkerzijde, die overeenkomen met de 8 aan de rechterzijde. Van secundaire beteekenis is het dat de symmetrie wat scheef is; elke linker kieuwspleet ligt niet precies recht tegenover zijn antimeer aan de rechterzijde, maar de halve breedte der spleet meer naar voren. Eene dergelijke scheeve symmetrie vertoonen ook de zenuwen en lichaamsspieren der linkerzijde vergeleken met die der rechterzijde van het dier.

[1]) Larven uit de buurt van Messina zijn gedurende de metamorphose nog kleiner. Hunne lengte bedraagt volgens de opgaven der schrijvers gemiddeld slechts $3^1/_2$ mm.

Behalve de voorste spleet, die levenslang ongedeeld blijft, wordt elke kieuwspleet overlangs in tweeën gedeeld door eene spang die van den dorsalen rand uitgroeit tot ze den ventralen rand bereikt, waarmede zij versmelt.

Direct na de metamorphose bezit het jonge dier dus zoowel aan de rechter- als aan de linkerzijde eene rij van 8 (zelden 7 of 9) kieuwspleten. Bij den nu volgenden snellen groei neemt dit aantal regelmatig gedurende het geheele leven toe doordat zich aan het achtereinde van den kieuwkorf telkens een paar nieuwe spleten vormt.

Maar ook de mond schijnt na de metamorphose [1]) een symmetrisch orgaan te zijn; hij ligt niet langer duidelijk aan de linkerzijde van het lichaam zooals in de larvale groeiperiode, maar meer ventraal en bijna gehalveerd door het mediaanvlak zooals bij alle werveldieren.

De symmetrische ligging dier *kieuwspleten* is echt; ik heb echter sedert 1893 aangetoond, dat de symmetrische ligging van den *mond* bij Amphioxus slechts schijn is. In werkelijkheid is de mond ook bij den volwassen Amphioxus een orgaan der linkerzijde, want zijn binnenwand wordt uitsluitend door zenuwen der linkerzijde verzorgd en zijn spieren behooren allen tot die der linkerzijde. Geen zenuw en geen spier der rechterzijde neemt deel aan de verzorging der mondholte.

Hier staan wij voor een merkwaardig verschijnsel: De mond van Amphioxus, als orgaan der linkerzijde, kan niet homoloog zijn met den steeds symmetrisch ontstaanden, ongepaarden mond der werveldieren en men moet vermoeden dat op de rechterzijde bij de jonge larve een dergelijk orgaan als de mond, een antimeer er van gevonden wordt. Dit orgaan is, zooals ik reeds lang geleden heb aangegeven, de zoogenaamde kolfvormige klier en de mond met deze klier samen vormen morphologisch het eerste paar kieuwspleten der Amphioxuslarve.

In plaats van kieuw*spleten* is het juister te spreken van kieuw*zakken*, want bij alle werveldieren zonder onderscheid ontstaat eene kieuwspleet doordat eene zakvormige uitstulping van den darm — een kieuwzak — de epidermis bereikt, er op die plaats mede versmelt en vervolgens hier ten gevolge van het uiteenwijken der cellen naar buiten doorbreekt. Ook bij Amphioxus is dit niet anders; ook hier wordt elke kieuwspleet als eene zakvormige uitstulping van den darm aangelegd, die later — vóór de metamorphose naar buiten, na het intreden der metamorphose naar de kieuwholte (het atrium) doorbreekt. Het epithelium van een kieuwzak kan zich ten deele tot klierepithelium differentieeren; zoo ontstaat b.v. de thymus, een

[1]) Niet te verwarren met den mond der larve, zie het slot van dit opstel.

klierachtig orgaan, bij alle werveldieren uit het epithelium van sommige kieuwzakken.

De kolfvormige klier bezit alle essentieele kenteekenen van een kieuwzak; zij ontstaat aan de rechterzijde van het lichaam als eene darmuitstulping die later naar buiten doorbreekt en bezit dan twee openingen, de eene naar binnen in den darm, de andere naar buiten.

Het grootste gedeelte van haar epithelium is wel tot klierepithelium gedifferentieerd, maar lateraal daarvan vond ik eene ringvormige strook van trilhaarepithelium, volkomen overeenkomende met dat der overige kieuwzakken.

De uitwendige opening der kolfvormige klier ligt aanvankelijk dicht bij of in het mediaanvlak; later treedt zij vóór den mond naar de linkerzijde van het lichaam. Dit is weer een der curieuse verschijnselen van asymmetrie bij de larve van Amphioxus, waarvan de verklaring, die ik in mijne uitvoerige verhandeling zal geven [1] mij hier te ver zoude voeren. De kolfvormige klier gaat in den loop der metamorphose te gronde, zonder sporen achter te laten.

Is de mond der Amphioxuslarve nu ook oorspronkelijk eene kieuwspleet geweest? Naar mijne meening ongetwijfeld. Hij ontstaat wel niet als eene zakvormige uitstulping van den darm maar dit kan ook niet, omdat op de plaats waar de mond bij de jonge larve zal doorbreken, de darm reeds direct tegen de epidermis aanligt. Ook vormt zich op deze plaats geen kieuwepithelium, maar men heeft geen recht dit hier te verwachten, omdat de functie van een mond zoo geheel anders is als die eener kieuwspleet. Daarentegen bezit de mond een ander kenteeken blijvend, dat aan elke kieuwspleet der larve gedurende de groeiperiode eigen is, maar in den loop der metamorphose bij deze spleten te gronde gaat. Ik vond nl. dat elke kieuwspleet bij de jonge larve voor en achter begeleid wordt door eene krachtige kieuwspier, waarvan de vezels grootendeels in dwarse richting loopen ten opzichte van de lichaamsas. Enkele vezels echter omgeven de uitwendige kieuwopening en vormen eene sluitspier daaromheen.

Ook de mondopening is tusschen twee zulke spieren ingesloten. Ook deze degenereeren gedurende de metamorphose, maar ze gaan dan niet spoorloos te gronde zooals de eigenlijke kieuwspieren, doch leveren de latere lipspieren en de ringvormige sluitspier van het velum.

---

[1]) Deze verhandeling werd verleden winter ter publicatie in de werken der Academie aangeboden.

Mond en kolfvormige klier zijn antimeren, want zij ontstaan, de een onder het tweede myotoom der linker- de ander onder het tweede myotoom der rechterzijde van het lichaam.

Bij de werveldieren ontstaat het eerste paar kieuwspleten nagenoeg onder het tweede myotoom, waarvan er negen in den kop bij Selachiers worden aangelegd, zooals ik ruim 30 jaren geleden voor de genera Scyllium en Pristiurus [1]) heb aangetoond. Ook bij Selachiers fungeert de eerste kieuwspleet niet meer als zoodanig; bij roggen dient zij ter opneming in plaats van ter uitlating van het ademshalingswater en bij sommige haaien wordt deze spleet, bekend onder den naam van spuitgat, door vergroeiing harer wanden gesloten. De mond van Amphioxus is volgens het zooeven gezegde homoloog met het linker spuitgat der Selachiers en dient evenals bij de roggen ter opneming van het ademhalingswater, maar tevens bevat dit water hier de noodige voedingsbestanddeelen voor het dier.

Als nu de mond der Amphioxuslarve oorspronkelijk de eerste kieuwspleet was, dan moet vóór dezen secundairen mond een primitieve mond, homoloog met dien der werveldieren, aanwezig geweest zijn.

Deze primitieve mond wordt naar mijne meening gerepresenteerd door de opening van het zoogenaamde trilorgaan, dat als een afgesnoerd gedeelte van het vooreinde van den darm wordt aangelegd en spoedig naar buiten doorbreekt.

Met deze beschouwing in overeenstemming is de plaats van ontstaan der schildklier — glandula thyreoidea — bij Amphioxus. Bij alle werveldieren wordt deze klier aangelegd als een mediane uitwas van het darmepithelium onmiddellijk achter den mond, tusschen den mond en het eerste paar kieuwspleten, wanneer men zich deze met hun ventrale uiteinde mediaan versmolten denkt. Ziet men nu in den mond van Amphioxus het homologon van dien der werveldieren, dan zoude onbegrijpelijkerwijze de schildklier bij Amphioxus vóór den mond in plaats van daarachter worden aangelegd.

Hoe kan men nu verklaren dat Amphioxus zijn primitieven mond verloren en secundair de eerste linker kieuwspleet als mond verworven heeft, terwijl in het stadium van den larvalen groei — nu afgezien van de kolfvormige klier — niet de kieuwspleten der rechter- maar enkel die der linkerzijde doorbreken en wel in het mediaanvlak, terwijl zij ten deele zelfs tijdelijk naar de rechterzijde verhuizen?

[1]) Braus beweert dat er niet 9, maar minstens 11 zouden worden aangelegd. Een hernieuwd onderzoek, dat later gepubliceerd zal worden, heeft mij geleerd dat mijn getal 9 voor Scyllium en Pristiurus juist is en wel algemeen voor de Selachiers als normaal kan gelden. Bij sommige genera versmelten echter secundair wervelelementen met den schedel.

De sleutel tot die verklaring wordt mijns inziens gevonden in de beweging van het jonge embryo, welke door HATSCHEK is waargenomen. Dit embryo beweegt zich draaiende om zijne lengteas schroefvormig vooruit; de draaiing geschiedt van rechts naar links.

Neemt men nu aan, dat voorouders van Amphioxus zich op dergelijke wijze hebben voortbewogen, waartoe zij genoopt kunnen zijn ten gevolge van het gemis van een gehoor- of evenwichtsorgaan, dat bij Amphioxus zelfs in aanleg niet voorkomt, dan is het begrijpelijk dat de linker eerste kieuwspleet het van den mediaan geplaatsten primitieven mond moest winnen als opening ter opneming van het water, dat tegelijk voor de ademhaling en voor de voeding dienen moet. De volgende kieuwspleten moesten het ademhalingswater uitstooten, maar deze uitstooting werd voor de kieuwspleten der linkerzijde bemoeielijkt door de bewegingswijze van het dier. Tengevolge van de draaiing van rechts naar links zouden ook de volgende kieuwspleten der linkerzijde water willen opnemen inplaats van het uit te stooten en daarom moesten zij van de linkerzijde verhuizen naar het mediaanvlak of nog beter naar de rechterzijde, waar het uitstooten van het ademhalingswater tengevolge van de beweging juist vergemakkelijkt werd.

Door deze verhuizing kwamen echter de oorspronkelijke kieuwspleten der rechterzijde in het gedrang; zij bleven klein en dit is de reden waarom hun aanleg bij de Amphioxuslarve eerst in de periode der metamorphose zichtbaar wordt.

Toen latere voorouders van Amphioxus de zwemmende levenswijze lieten varen en zich in het zand begroeven om daaruit, gelijk hij nu nog doet, slechts pijlsnel te voorschijn te schieten als hij gestoord wordt en dan terstond weer in het zand terug te keeren, was de reden tot de asymmetrie vervallen; de kieuwkorf werd weer symmetrisch en ook de mond trachtte eenen symmetrischen stand aan te nemen, hoewel hem dit slechts in schijn kon gelukken, daar hij een orgaan der linkerzijde is.

Het is niet te verwonderen, dat er onderzoekers zijn die zich tegen deze beschouwingen verzetten, omdat zij niet kunnen aannemen, dat zulk een ancestraal orgaan als de primitieve mond voor een secundairen mond zoude moeten hebben plaats maken. Zij nemen aan, dat voorouders van Amphioxus die de zwemmende levenswijze opgaven, eerst eene periode hebben doorgemaakt waarin zij op het zand lagen op de wijze der platvisschen inplaats van zich daarin te begraven; dat toen de mond naar de linkerzijde verhuisd is evenals bij de platvisschen het ééne oog, dat anders naar beneden, naar den zeebodem zoude gericht zijn, naar de bovenliggende zijde verhuist.

Deze theorie is onhoudbaar, voornamelijk om drie redenen:

1°. De mond der Amphioxuslarve ontstaat niet mediaan om vervolgens naar de linkerzijde te verhuizen. Hij ontstaat integendeel aan de linkerzijde om vervolgens een pseudo-medianenstand in te nemen.

2°. Er is geen reden waarom een mediaan orgaan bij verhuizing naar de linkerzijde zijne zenuwen en spieren der rechterzijde zoude verliezen. Van zulk een verschijnsel is b.v. aan het hart en de maag van den mensch, die grootendeels aan de linkerzijde liggen, geen spoor te ontdekken.

3°. Een der karakteristieke eigenschappen van het tweede myotoom der Selachiers is het feit, dat zijne holte langen tijd in communicatie blijft met het deel der lichaamsholte, dat in den onderkaaksboog gelegen is en bekend is onder den naam van mandibulaire holte. Deze communicatie bestaat nog lang nadat de holten der volgende myotomen zich van de lichaamsholte hebben afgesnoerd.

Hetzelfde is het geval bij de larve van Amphioxus en om nu uit te maken, of de mond dezer larve overeenkomt met dien der vertebraten of wel met hun voorste linker kieuwspleet, behoeft men slechts te constateeren, of de mandibulaire holte der Amphioxuslarve vóór of achter de mondopening gelegen is.

Op grond der onderzoekingen van Goldschmidt aan eene verwante larve, door hem Amphioxides geheeten (en aanvankelijk voor een ontwikkelden vorm gehouden) heb ik indertijd gemeend dit dilemma te kunnen oplossen in den zin dat werkelijk de mond bij Amphioxides achter de mandibulaire holte ligt. Goldschmidt heeft in eene latere publicatie deze conclusie niet tegengesproken, maar Mac-Bride heeft in 1909 beweerd, dat bij de Amphioxuslarve de mandibulaire holte achter den mond zoude loopen. Toen ik eenige jaren geleden uit het zoölogisch station te Napels en op Helgoland Amphioxuslarven mocht ontvangen, was mijne opmerkzaamheid in het bijzonder op dit punt gericht en ik vond op al mijn serieën doorsneden uit de larvale groeiperiode, maar ook uit het begin der metamorphose, dat de mandibulaire holte niet zooals Mac-Bride beweert achter, maar vóór de mondopening loopt. Hiermede is mijns inziens voor goed bewezen, dat de mondopening der Amphioxuslarve homoloog is met het linker spuitgat der Selachiers.

In den loop der metamorphose omgroeit de mandibulaire holte den mond eerst hoefijzervormig en daarna ringvormig, doordat de einden van het hoefijzer zich achter den mond met elkaar verbinden tot de ringvormige holte van het velum. Zoodra deze holte ringvormig geworden is, kan men aan haar natuurlijk niet meer

zien of zij oorspronkelijk vóór of achter den mond gelegen was.

Ten slotte zij het mij vergund nog in het kort te berichten omtrent de merkwaardige veranderingen, die de mond der larve ondergaat waarvan wij reeds door HATSCHEK weten, dat hij naar binnen gestulpt wordt en overgaat in de opening der ringvormige velumplooi die bij het volwassen dier de mondholte van de keel (pharynx) scheidt. Dit naar binnen stulpen gaat gepaard met de vorming gedurende de metamorphose van eene overlangsche huidplooi, die zich langs de linkerzijde van den larvenmond en van het trilorgaan uitstrekt. Hierdoor ontstaat vóór den larvenmond eene ruimte: de mondholte van het volwassen dier, waarin ook het trilorgaan is opgenomen en die door een overlangsche spleet waarlangs de cirren ontspruiten, naar buiten uitkomt. Deze spleet is bekend als de mondspleet van het ontwikkelde dier.

Aan het einde der embryonale periode, wanneer de larve nog slechts 1 mm. lang is en de eerste kieuwspleet op het punt staat door te breken, is de mond eene kleine, bijna ronde opening op de linkerzijde van het lichaam onder het tweede myotoom. Hij ligt dan tegenover de kolfvormige klier, die zich onder het tweede myotoom der rechterzijde bevindt.

Met den groei der larve neemt de mondopening, die nu ovaal en later spleetvormig wordt, reusachtig in lengte toe. Wanneer er drie kieuwspleten aanwezig zijn, reikt de mond evenver naar achteren als de achterrand der eerste spleet, en aan het einde der larvale groeiperiode bereikt hij zelfs den achterrand der vierde of vijfde kieuwspleet Deze reusachtige vergrooting van den mond [1]) wijst er op, dat de larve gedurende haren groei een zeer vraatzuchtig dier moet zijn, wanneer men de woorden reusachtig en vraatzuchtig mag toepassen bij een dier dat nog geen 5 mm. lang is. Ook is de vraatzucht van zeer inoffensieven aard en bestaat voornamelijk in het verzwelgen van water, want men vindt slechts minimale spijsresten in den darm.

Gedurende de metamorphose vinden merkwaardige veranderingen aan den mond der larve plaats.

De eene verandering betreft zijne grootte. In de eerste helft der periode van de metamorphose wordt de reusachtige mond steeds kleiner en kleiner tot hij ongeveer in het midden dezer periode een uiterst klein rond gaatje is. Dit wordt bovendien tot op een fijn sikkelvormig spleetje na gesloten door de vorming, aan zijn voorrand, van den eersten tentakel in de gedaante van een tongetje.

[1]) Deze vergrooting van den mond werkt wel mede tot het tijdelijk verhuizen van de voorste kieuwspleten der linkerzijde naar de rechterzijde.

Nu is het uiteenvallen en de resorptie der kieuwspieren in vollen gang. De vezels dezer spieren laten los uit hun verband en zijn ten deele in stukken gebroken. Evenals de losgeraakte cellen der kolfvormige klier drijven deze stukken in de vloeistof, die in de lichaamsholte aanwezig is.

Uit dit verschijnsel, uit het ophouden van den groei en uit de minimale grootte van den mond leid ik af, dat het dier nu geen voedsel van buiten opneemt en ten koste van een deel van zijn eigen weefsel — de kieuwspieren en de cellen der kolfvormige klier — in leven blijft.

De kieuwspieren zijn blijkbaar overbodig geworden tengevolge van de vorming van het atrium, dat nu de ademhalingsbewegingen grootendeels reguleert. Aan de spleten der rechterzijde van het lichaam, die reeds bij hun ontstaan in het atrium uitmonden, worden zelfs geen kieuwspieren meer aangelegd.

In de tweede helft der metamorphose vergroot zich de mond der larve allengs weer en wordt hij tot de opening van het „velum" waaromheen nog drie andere tentakels ontstaan, die het viertal completeeren waarmede deze opening bij den afloop der metamorphose voorzien is.

De verkleining van den mond is ten deele reeds waargenomen door Legros, maar vinnig bestreden door Willey, die meent dat deze verkleining slechts schijnbaar is, een optisch effekt, veroorzaakt door de draaiing van den mond om eene sagittale as.

Volgens Willey, die zijne bewering niet op de studie van doorsneden doch slechts op die der larve in *toto* grondt, zoude deze draaiing reeds bij het begin der metamorphose een aanvang nemen. Ik vond echter dat deze draaiing, die onbegrijpelijker wijze door Legros ontkend wordt, eerst intreedt wanneer de mond zijn minimale grootte bereikt heeft, dus in het midden van de periode der metamorphose. Ten gevolge van deze rotatie wordt nu de voorrand van den larvenmond tot rechterrand terwijl tevens de achterrand tot linkerrand wordt.

De mondopening, tot velaaropening geworden, ligt nu symmetrisch ten opzichte van het mediaanvlak, maar de zenuwen die haar omringen, verraden, dat zij nog steeds een orgaan der linkerzijde is.

Uit de eerste kieuwspleet ontstaat bij hoogere dieren het middenoor, terwijl bij Amphioxus het geheele gehoororgaan ontbreekt. Wil men zich nu populair uitdrukken dan kan men zeggen, zooals ik reeds bij eene vroegere gelegenheid gedaan heb: Amphioxus kan niet hooren; hij eet echter met het linker oor en heeft dientengevolge den mond verloren.

Biochemie. — De Heer PEKELHARING biedt eene mededeeling aan van den Heer J. R. KATZ: „*Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk.*

(Mede aangeboden door den Heer HOLLEMAN).

Wanneer het opzwellen berust op de vorming eener vaste oplossing van water in het opzwelbare lichaam, dan leidt dit tot de consekwentie dat de z.g. *opzweldruk*, welken REINKE en nu onlangs POSNJAK en FREUNDLICH gemeten hebben, dezelfde natuurkracht is als de *osmotische druk* welke door PFEFFER en VAN 'T HOFF beroemd is geworden. Dit gevolg mijner onderzoekingen over opzwelbaarheid heb ik reeds in 1907 in kleineren kring gepubliceerd, o. a. in voordrachten op het Chemisch Laboratorium te Amsterdam en in een opstel over opzwelbaarheid dat ik aan verschillende personen heb laten lezen om daarna met hen van gedachten te kunnen wisselen. Uitvoerige publicatie in wijderen kring had ik willen bewaren voor de monographie over opzwelbaarheid welke ik bezig ben te bewerken. Enkele in den laatsten tijd verschenen stukken waarin de schrijvers meeningen verdedigen die eenigszins op hetzelfde beginnen neer te komen, brengen mij ertoe mijn standpunt omtrent den opzweldruk reeds eerder uiteen te zetten.

De opzweldruk en zijn verband met de dampspanning.

Wanneer een lichaam dat beperkt opzwelbaar is, met water in aanraking gebracht wordt, doch door een zuiger of anderszins belet wordt zich uit te zetten, zal er evenwicht ontstaan, wanneer bij een bepaald watergehalte de druk een bepaalde grootte bereikt heeft; dezen druk noemt men den *opzweldruk of imbibitiedruk*, hij is des te grooter naarmate het watergehalte kleiner gehouden wordt. Deze imbibitiedruk is somtijds niet onbelangrijk met hysterese belast evenals andere eigenschappen van opzwelbare lichamen. Bij eerste benadering mag men echter deze complicatie verwaarloozen. Leiden wij voor dit geval de formules af.

A. *Beperkt opzwelbare lichamen die onoplosbaar in water zijn.* Het blijkt dan dat er een eenvoudig verband bestaat tusschen de waterdampspanning p bij een bepaald watergehalte en tusschen den druk P noodig om te maken dat het lichaam niet meer water dan die hoeveelheid kan opnemen. Als de opzwelbare stof in water niet merkbaar oplosbaar is — welke voorwaarde bij beperkt opzwelbare lichamen bijna altijd vervuld is — mogen wij het water dat met

het samengedrukte, gedeeltelijk opgezwollen lichaam in evenwicht is, als zuiver water beschouwen. De evenwichtsvoorwaarde wordt dan gegeven door de betrekking dat de potentiaal van het water dezelfde is in het opgezwollen lichaam als in het zuivere water. Nu is de potentiaal van het water (per gr. mol.) in het opgezwollen lichaam als het niet samengedrukt wordt

$$- RT \log nat \frac{P}{P_0}$$

kleiner dan die van het zuivere water. Door de samendrukking moet die potentiaal dus met een even groot bedrag toenemen. Nu neemt die potentiaal daardoor met een bedrag Pv toe waar v bij eerste benadering [1]) het specifiek volume van water is. Zoodat de betrekking gelden moet

$$P = - \frac{RT}{v} \log nat \frac{P}{P_0} - = \frac{v_{damp}}{v_{vl}} \log nat \frac{P}{P_0}$$

waar v_{damp} het spec. vol. van waterdamp van één atm. spanning is.

Bedenkt men dat voor één mol. water v_{damp} 22000 cm³ is en v_{vl} 18 cm³, dan wordt P in atmosferen

$$P = - 1200 \log nat \frac{P}{P_0} = - 2935 \log^{10} \frac{P}{P_0}.$$

Deze eenvoudige formule stelt ons in staat uit de experimenteel bepaalde waterdampspanning den imbibitiedruk te berekenen. Nu heb ik in vroegere onderzoekingen bij een reeks stoffen bepaald hoe de waterdampspanning van den imbibitie-graad afhangt. Daaruit kan men thans gemakkelijk afleiden hoe bij deze stoffen imbibitiedruk en watergehalte samenhangen. Op deze wijze kreeg ik de volgende cijfers :

Het blijkt dat men krommen krijgt die eerst bijna vlak loopen, bij kleinere i's naar boven buigen en bij zeer kleine watergehaltes hoe langer hoe hooger stijgen. De vorm dezer lijnen is in fraaie overeenstemming met de rechtstreeksche metingen van Reinke en van Posnjak, zij strekken zich echter tot veel hooger drukken uit dan waartoe deze onderzoekers gaan konden. Om een gedachte te geven van de grootte

[1]) Bij een mengsel heeft ζ bij druk P de waarde $\zeta' + vP$, waar ζ' en v de waarden voor het niet samengedrukte mengsel zijn. Voor den potentiaal geldt dus

$$\mu = \frac{d\zeta}{dn} = \frac{d\zeta'}{dn} + \frac{dv}{dn} P$$

Is de volumcontractie bij het opzwellen klein, dan mag men voor $\frac{dv}{dn}$ schrijven de v der opgenomen vloeistof.

Watergehalte (i. gr. water per 100 gr. droge stof)

P (in atmosf.)	p/p_0	i
Caseine		
0	1.000	104.
62	0.962	31.9
115	0.914	24.4[5]
200	0.853	20.6[5]
300	0.788	18.0
675	0.596	14.0
1150	0.410	10.6
2200	0.176	7.0
19000	0.022	2.9
29000	0.010	1.1
∞	0	0
Elastine		
0	1.000	117.—
45	0.965	35.7[5]
113	0.915	24.7
200	0.857	21.2[5]
300	0.793	20.1
420	0.718	18.0[5]
820	0.525	14.5[5]
1450	0.306	10.6
2700	0.122	6.4[5]
20500	0.022	3.3
∞	0.00	0
Amylum tritici		
0	1.000	—
62	0.962	31.6
115	0.914	25.5
200	0.853	22.2
300	0.788	20.0[5]
675	0.596	16.3
1150	0.410	13.1
2200	0.176	9.2
19000	0.022	3.8[5]
29000	0.010	1.2
8	0.000	0.0

van den imbibitie-druk zij opgemerkt dat deze druk bij luchtdroge lichamen 400 à 500 atmosferen bedraagt, bij lichamen die met 30% vochtigheid in de lucht in evenwicht zijn 1500 atm., bij 10% 3000 en bij 2% 20.000 atm. Het zijn dus reusachtig groote drukken. Al is nu de berekening slechts een benaderende, een indruk van den loop der lijnen en van de orde van grootte geeft zij zeker.

B. *Beperkt opzwelbare lichamen die oplosbaar in water zijn.* Voor het geval het beperkt opzwelbare lichaam in water merkbaar oplosbaar is (gelatine b.v.) is de evenwichtsvoorwaarde iets ingewikkelder. Dan moet ook de potentiaal der gelatine dezelfde zijn in het water als in het opgezwollen lichaam. Perst men nu zoo'n lichaam samen, dan zal men er geen zuiver water, maar een verdunde gelatine-oplossing uitpersen. Dit is echter geenszins een bewijs voor den sponsachtigen bouw der gelatine — gelijk HARDY gemeend heeft; ook voor homogene phasen moet het — blijkens bovenstaande beschouwingen — waar zijn. Daar de potentiaal der gelatine door de samendrukking verhoogd wordt, zal er alleen evenwicht kunnen zijn wanneer het water dat met het samengedrukte stuk gelatine in evenwicht is des te meer gelatine bevat, naarmate de druk grooter is. Dit leidt tot de conclusie dat wanneer men een stuk gelatine onder stijgenden druk uitperst, het uitgeperste water hoe langer hoe meer gelatine zal bevatten.

Het is nu niet moeilijk een formule aan te geven voor de toeneming dezer concentratie met den druk. Door de samendrukking stijgt de potentiaal der gelatine met een bedrag Pv, waar v bij benadering het specifiek volume der gelatine is. Deze toename moet nu gelijk zijn aan

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

waar c_1 de evenwichtsconcentratie vóór, c_2 na samendrukken is.

Dus

$$\frac{v}{RT} P \qquad \frac{vM}{22000} P$$

voor kamertemperatuur, waar M het molekulair gewicht der gelatine is.

Zoodat de concentratie volgens een meetkundige reeks toeneemt, als de druk volgens een rekenkundige opklimt. Waar M zeer groot is, zal c_2 belangrijk kunnen worden. In werkelijkheid zal de concentratie nog sneller toenemen, omdat het opzwelbaar lichaam bij het samenpersen water verliest en de potentiaal der opgezwollen

gelatine ook daardoor toeneemt. Misschien zal men uit dergelijke metingen nog eens het molekulair gewicht M der gelatine berekenen kunnen, dat anders bijna niet te bepalen is.

C. *Onbeperkt opzwelbare lichamen.* Onbeperkt opzwelbare lichamen kan men alleen met behulp van een halfdoorlatenden wand onderzoeken, daar anders geen evenwicht ontstaan kan tusschen vloeistof en opgezwollen lichaam. Dan gelden dezelfde betrekkingen als boven voor beperkt opzwelbare, onoplosbare lichamen afgeleid zijn.

Invloed der hysterese. Al deze beschouwingen gelden alleen voor systemen zonder hysterese of — zoo deze complicatie aanwezig is — alleen voor veranderingen langs de z.g. lijn der natuurlijke of reversibele toestanden. Dit laatste komt ongeveer op hetzelfde neer als: voor werkelijke evenwichtstoestanden. Is er hysterese dan zal een opgezwollen lichaam dat onder den druk P uitgeperst wordt bij (schijnbaar) evenwicht meer water bevatten dan een droog lichaam dat onder den druk P opzwelt tot het (schijnbaar) verzadigd is. De evenwichtstoestand (natuurlijke toestand) wordt bij eerste benadering gevonden door middelen tusschen deze beide watergehaltes. Dikwijls is het verschil tusschen beide klein genoeg om de van ééne zijde bepaalde waarden reeds als de evenwichtstoestanden te mogen beschouwen. Dit geldt vooral wanneer het meer op den vorm der lijnen dan op bepaling der getallen-waarden aankomt.

Practische toepassing van den opzweldruk. De imbibitie-druk behoort tot de oudst bekende natuurkrachten, welke de mensch aangewend heeft tot de beheersching der natuur. Reeds duizenden jaren v. Chr. gebruikten de Egyptenaren hem in gevallen waar men in onzen tijd dynamiet zou aanwenden. Op deze wijze moeten de groote steenblokken, waaruit de pyramiden opgebouwd zijn, uit de rotsen welke het Nijlbekken omgeven losgemaakt zijn. Bedenken wij dat de imbibitie-druk van een geheel gedroogd lichaam oneindig groot is en bij enkele procenten water nog tienduizenden atmosferen groot is, dan wordt het begrijpelijk dat men met deze eenvoudige werkwijze zeer groote drukken ontwikkelen kan. Waar explosie-middelen gevaarlijk zijn (in kolenmijnen b.v.) zou de methode wellicht ook thans nog aanwending kunnen vinden.

De verwantschap tusschen den opzweldruk en den osmotischen druk.

De opzweldruk en de osmotische druk hebben een opvallende analogie met elkander. In beide gevallen hebben wij een stelsel van twee

componenten, waarvan de eene zich vrijelijk door de heele ruimte bewegen kan terwijl de andere component binnen een bepaald deel der ruimte gehouden wordt. Prof. VAN DER WAALS heeft reeds in 1889 aangetoond, dat deze algemeene definitie van den osmotischen druk voldoende is om er de bekende formule van VAN 'T HOFF voor af te leiden, dat het geheel bijkomstig is of men daartoe al dan niet een halfdoorlatende membraan gebruikt. Bij vloeibare mengsels en bij onbeperkt opzwelbare lichamen kan men dit alleen met een halfdoorlatende membraan bereiken; bij vaste mengsels (en partiëele mengbaarheid) is de oedometer van REINKE even goed. Trouwens, OSTWALD toonde aan, dat de grootte van den osmotischen druk onafhankelijk moet zijn van de gebruikte membraan, daar er anders strijd zou wezen met de tweede hoofdwet der mechanische warmtetheorie. Om dezelfde reden moet de osmotische druk van een vast mengsel even groot gevonden worden zonder als met een halfdoorlatenden wand [1]). *De imbibitie-druk is dus principiëel dezelfde natuurkracht als de osmotische druk*, althans wanneer opzwellen principiëel hetzelfde verschijnsel als zich mengen is [2]).

Op deze wijze worden wij tot de merkwaardige gevolgtrekking gedrongen, dat de oude Egyptenaren duizenden jaren vóór Chr. den osmotischen druk reeds technisch hebben weten aan te wenden bij den bouw hunner pyramiden!

[1]) Men mag niet zeggen dat er in de oplossing een osmotische druk heerscht; deze treedt pas op, wanneer men probeert het water eruit te persen. Evenmin mag men zeggen, dat de imbibitie-druk aangeeft onder welken druk het water in de opzwelbare stof staat, gelijk door RODEWALD is gebeurd en door verschillende leerboeken is overgenomen. De opzweldruk geeft enkel aan, hoe groot de druk is, noodig om water door persen uit het opzwelbare lichaam te verwijderen.

[2]) Daar opzwelbare lichamen niet als verdunde oplossingen maar integendeel als ideale geconcentreerde moeten opgevat worden — gelijk ik in den NERST-Jubelband uitvoerig heb trachten aan te toonen — geldt voor den imbibitie-druk der opzwelbare lichamen niet de bekende formule van VAN 'T HOFF. Daarin ligt echter geen *principiëel* verschil tusschen beide krachten; het verschil is het gevolg van het groote molekulairgewicht der opzwelbare lichamen waardoor een andere term van overwegende grootte wordt dan bij oplossingen van stoffen met een laag molekulairgewicht. Uit deze veronderstelling laat zich ook de door FREUNDLICH voor den opzweldruk afgeleide formule en het feit, dat voor zeer verschillende stoffen de daarin voorkomende coëfficient nagenoeg drie is, afleiden. Ook de formule van FREUNDLICH is dus geen argument voor een sponsachtigen bouw der opzwelbare lichamen. Tot nu toe is er niets bekend geworden in de kwantitatieve wetten der opzwelbaarheid, wat zich beter door zulk een bouw dan door de eenvoudige mengbaarheidshypothese verklaren laat.

De Heer ZWAARDEMAKER biedt voor de bibliotheek der Akademie ten geschenke aan:

1°. een exemplaar van zijn: „*Die physiologischen wahrnehmbaren Energiewanderungen.*" (Sonderabdruck aus „*Ergebnisse der Physiologie.*" Jahrg. IV).

2°. een exemplaar der dissertatie van den Heer M. ADELS: „*Intensiteit van in physiologie en oorheelkunde gebruikelijke geluidsbronnen.*"

De vergadering wordt gesloten.

ERRATA.

In de mededeeling van de Heeren A. SMITS, J. W. TERWEN en H. L. DE LEEUW, opgenomen in het Zittingsverslag van 30 November 1912, dienen de volgende verbeteringen te worden aangebracht:

Op blz. 757 in den 2en, 10en en 17en regel van boven staat 30 atmosferen, dit moet zijn **50** atmosferen.

Op blz. 758 in de PT-fig. moet in plaats van 30 atm. gelezen worden **50** atm.

Op blz. 757 in den 4en regel van boven staat:

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{Q}{RT} \text{ dit moet zijn } \frac{dlnp}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

In de mededeeling van den Heer H. A. BROUWER, opgenomen in het Zittingsverslag van 22 Februari 1913,

p. 1265 r. 8 v. b. staat: onvoldoende; lees: te onvoldoende
r. 24 v. b. staat: symmmetrische; lees: symmetrische
p. 1267 r. 12 v. b. staat: $\mathfrak{d} : c$; lees: $\mathfrak{b} : c$
r. 4 v. o. staat: (0,10); lees: (010)
p. 1269 r. 7 v. b. staat: $\mathfrak{c} = b$; lees: $\mathfrak{c} = b$
r. 24 v. b. staat: verwacht is; lees: verwacht, is
p. 1268 r. 8 v. b. is abusievelijk spatie gelaten.

(Mei 9, 1913).

REGISTER.

AAPSPLEET (Over het voorkomen van een) bij den mensch. 996.

Aardkunde. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken ter begeleiding van een schrijven van den Consul-generaal te Toronto met verzoek om opgaaf van adressen voor het toezenden van de programma's voor het 12de internationaal Geologisch Congres. 2. Verslag hierover. 105.

— G. A. F. MOLENGRAAFF: „De jongste bodembewegingen van het eiland Timor en hunne beteekenis voor de geologische geschiedenis van den Oost-Indischen Archipel". 121.

— C. E. A. WICHMANN: „Over rhyolieth van de Pelapis-eilanden". 386.

— L. RUTTEN: „Over Orbitoïden van Soemba". 391.

— H. A. BROUWER: „Over het ontstaan der primaire parallelstructuur in Lujaurieten". 636.

— H. A. BROUWER: „Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost Java) en hunne contactmetamorphose". 898. 903.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen". VIII. 898. Verslag hierover. 1055.

— H. A. BROUWER: „Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone". 1172. 1265.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1912. 1175.

ABEL (Ontwikkeling eener functie naar de functies $\varphi_n(x)$ van). 1204.

ABSORPTIE van gravitatie en de lengte van de maan. 737. Vervolg. 1019.

ABSORPTIELIJNEN (Eene methode voor het verkrijgen van fijne) in sterke magnetische velden. 1163.

AETHER-water (Over het systeem). 437.

AKADEMIE (Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat het jaarlijksch subsidie der) met *f* 4000.— verhoogd is. 1394.

AKADEMIEN (Internationale Associatie der) Uitnoodiging tot bijwoning der algemeene vergadering op 11—17 Mei 1913. 1308.

— (Inzending van verschillende rapporten welke in de algemeene vergaderingen der) zullen behandeld worden. 1309.

— Inzending van Recommendations and Reports door de Royal Society te Londen. 1394.

ALLOTROPIE (Uitbreiding van de theorie der). Monotropie en enantiotropie bij vloeistoffen. 418.

ALLOTROPIE (De toepassing van de theorie der) op het stelsel zwavel. II. 426.
— (De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der). 1132.
— (De dynamische) van zwavel. 5de mededeeling. 1155.
AMMONIUMRHODONAAT-thioureum-water (Over het stelsel). 669.
AMPHIBOLEN (Over zonaire) met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone. 1172. 1265.
AMPHIOXUS (Studien über). I. 1052.
AMPHIOXUS LANCEOLATUS (Over de metamorphose van). 1549.
Anatomie. G. P. FRETS: „Over den uitwendigen neus van de primaten". 179.
— G. P. FRETS: „Over het JACOBSON's orgaan der primaten". 184.
— Aanbieding eener verhandeling van den Heer C. WINKLER en Mevrouw J. VAN GILSE-VAN WEST: „Das Gehirn eines amaurotisch idioten Mädchens". 284.
— C. T. VAN VALKENBURG: „Over het voorkomen van een aapspleet bij den mensch". 996.
— Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. W. VAN WIJHE: „Studien über Amphioxus". I. 1052.
— J. BOEKE: „Regeneratie van motorische zenuwvezels langs sensibele banen". 1179.
— J. W. VAN WIJHE: „Over de metamorphose van Amphioxus lanceolatus". 1549.
ANATOMISCHE STRUCTUREN (Over de Linneaansche methode ter beschrijving van). 529.
ANGIOSPERMS (Petrefactions of the earliest European). 529.
Anthropologie (Verzoek om bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het 14de internationaal Congres voor voorhistorische) en archaeologie. 286.
ANTIMOON (Reeksen in de Spectra van tin en). 7.
ARGON (De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van). 256.
— (De rechtlijnige diameter van). 700. 893.
— (Berekening van thermische grootheden van). 873.
ARIËNS KAPPERS (C. U.). Zie KAPPERS (C. U. ARIËNS).
ASPERGILLUS NIGER (Mutatie bij Penicillium glaucum en) onder invloed van bekende factoren. 33.
— (De werking van waterstofionen, boorzuur, koper, mangaan, zink en rubidium op de stofwisseling van). 579.
— (De kringloop der stikstof bij). 772.
— (Kringloop van de fosfor bij). 1004.
— (De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van). 1347.
ASSENVLAKKEN (Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische) voor kern en randzone. 1172. 1265.
ASYMPTOTISCHE LIJNEN (Over een klasse van oppervlakken met algebraïsch). 1329.
ATEN (A. H. W.). Over een nieuwe zwavelmodifikatie. 396.
ATROPHIE (Over gelocaliseerde) in het corpus geniculatum laterale. 714.
AVENA SATIVA (De invloed der temperatuur op de phototypie bij kiemplantjes van). 1056.
BAAN (Onderzoekingen over de) van de periodische komeet HOLMES en over de storingen in haar elliptische beweging. V. 201.

BAAT (W. C. DE) en F. A. H. SCHREINEMAKERS. Over het quaternaire stelsel: $KCl-CuCl_2-BaCl_2-H_2O$. 326.

BABBER (De zoetwatervisschen van Timor en). 133.

Bacteriologie. C. EYKMAN: „De reactiesnelheid van microörganismen". 507.

BAKHUYZEN (E. F. VAN DE SANDE). Aanbieding eener mededeeling van den Heer N. SCHELTEMA: „Astronomische plaatsbepaling van Mekka en Djeddah uitgevoerd in 1910-1911". 52. 2e gedeelte. 239. 3e gedeelte. 462.

— Verslag over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende internationale conferentie over radio-telegrafische tijdseinen. 106.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. ZWIERS: „Onderzoekingen over de baan van de periodische komeet HOLMES en de storingen in haar elliptische beweging." V. 201.

— Bericht van den Minister van Binnenl. Zaken dat de Heer (—) is benoemd tot gedelegeerde bij de internationale conferentie voor radiotelegrafische tijdseinen. 526.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. PANNEKOEK: „Over de veranderlijkheid van de poolster". 1116.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich". 1513.

BAKHUYZEN (H. G. VAN DE SANDE). Benoemd tot lid der Commissie voor de uitreiking der BUYS-BALLOT-medaille. 284.

— Benoemd als afgevaardigde naar de Internationale Associatie der Akademiën. 1308.

— De periodieke verandering van de zeehoogte te Helder, in verband met de periodieke verandering van de poolshoogte. 1311.

BAROMETERPERIODE (De Correlatie tusschen luchtdrukking en regenval in den Indischen Archipel, in verband met de 3.5 jarige). 193.

BEAUFORT (L. F. DE) en MAX WEBER. De zoetwatervisschen van Timor en Babber. 133.

BECKMAN (Mevr. A.) en H. KAMERLINGH ONNES. Over piëzo-electrische en pyroelectrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof. 1277.

BECKMAN (BENGT) en H. KAMERLINGH ONNES. Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. 478. III. IV. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld van metalen en legeeringen bij temperaturen tusschen + 17° C en — 200° C. 481. 672. V. Het HALL-effect van legeeringen bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 676. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-

effect by Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044. Verandering van den galvanischen weerstand door druk bij lage temperaturen. I. Lood. 888.

— weerstand van pyriet bij waterstoftemperaturen. 1051.

— Metingen van den galvanischen weerstand van pyriet bij lagere temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1281.

BUMMELEN (J. M. VAN). Iets over het wetenschappelijk werk van Prof. Dr. — 1401.

BENZINE (Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en) door mikroben. 1124.

BENZOLKERN (Over de snelheid van substituties in de). 1143.

BETREKKINGEN (Eenige merkwaardige), hetzij exacte of approximatieve, bij verschillende stoffen. 800.

BEIJERINCK (M. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. WATERMAN: „Mutatie bij Penicillium glaucum en Aspergillus niger onder invloed van bekende factoren". 33.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. BÖESEKEN en H. J. WATERMAN: „Over eene biochemische bereidingswijze van *l.* wijnsteenzuur". 208.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. WATERMAN: „De werking van waterstofionen, boorzuur, koper, zink, mangaan en rubidium op de stofwisseling van Aspergillus niger". 579.

Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. WATERMAN: „De kringloop der stikstof bij Aspergillus niger". 772.

— Over de samenstelling der tyrosinase uit twee enzymen. 923.

— Over het indringen van methyleenblauw in levende cellen na indroging. 930.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. WATERMAN: „Kringloop van de fosfor bij Aspergillus niger". 1004.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer N. L. SÖHNGEN: „Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben". 1124.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. J. WATERMAN: „De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger". 1347.

BINAIRE MENGSELS (Isothermen van éénatomige stoffen en hunne). XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon. 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— (Isothermen van twee-atomige gassen en hunne). X. Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer. 85.

— (Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne). X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

BINAIRE STELSELS (Over de dampdruklijnen van) bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der componenten. 65.

— (Bijdrage tot de theorie der). XXI. 615.

BINNENLANDSCHE ZAKEN (Minister van). Zie MINISTER van Binnenlandsche Zaken.

Biochemie. Zie ook MICROBIOLOGIE. H. J. WATERMAN: „Mutatie bij Penicillium glaucum en Aspergillus niger onder invloed van bekende factoren". 33.
— J. BÖESEKEN en H. J. WATERMAN: „Eene biochemische bereidingswijze van *l*-wijnsteenzuur." 208.
— J. R. KATZ: „De wetten der oppervlakte-adsorptie en de potentiaalfunctie der molekulaire krachten". 230.
— H. J. WATERMAN: „De kringloop der stikstof bij Aspergillus niger". 772.
— J. R. KATZ: „Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk". 1305. 1559.
BISMUTH (Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van) bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 478.
— (Het HALL-effect bij Tellurium en) bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.
BLAAUW (A. H.). Verslag over zijne werkzaamheden gedurende zijn botanische reis in Nederlandsch-Indië. 3.
BLADSTAND (Het verband tusschen den) en de verdeeling van de groeisnelheid over den stengel. 766.
BLOEDLICHAAMPJES (Vergelijkende onderzoekingen over jonge en oude roode). 166.
— (Verandering van de permeabiliteit der roode) ook bij den mensch. 1466.
BLOEDSTOLLINGSVRAAGSTUK (Eene bijdrage tot de kennis van het). 1449.
BODEMBEWEGINGEN (De jongste) van het eiland Timor en hunne beteekenis voor de geologische geschiedenis van den Oost-Indischen Archipel. 121.
BOEKE (J.). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.
— Benoemd tot lid van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 711.
— Regeneratie van motorische zenuwvezels langs sensibele banen. 1179.
BOEKGESCHENKEN (Aanbieding van). 102. 284. 522. 707. 898. 1052. 1305. 1391. 1565.
BOEREMA (J.). De electromotorische kracht van het Weston-normaalelement. 1205.
BÖESEKEN (J.). Over een methode ter nadere bepaling van den stand der hydroxylgroepen in de polyoxyverbindingen. 4de mededeeling. 157.
BÖESEKEN (J.) and S. C. J. OLIVIER. Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van FRIEDEL en CRAFTS. 979.
BÖESEKEN (J.) en H. J. WATERMAN. Eene biochemische bereidingswijze van *l*-wijnsteenzuur. 208.
BOIS (H. E. J. G. DU). Aanbieding eener mededeeling van den Heer PIERRE MARTIN: „Der magneto-optische KERR-effect bei ferro-magnetischen Verbindungen und Metallen". III. 211.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer DAVID E. ROBERTS: „The effect of temperature and transverse magnetisation on the resistance of graphite". 221.
— Theorie der poolarmaturen. 355.
— Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een schrijven van den Secretaris der Commissie voor Radiumstandaards over de voorwaarden voor het verkrijgen van secundaire standaards. 712

BOKHORST (S. C.) en A. SMITS. Over het verschijnsel van dubbele smelting bij vetten. 667.

BOLK (L). Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. P. FRETS: „Over den uitwendigen neus van de primaten". 179.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. P. FRETS: „Over het JACOBSON's orgaan der primaten". 184.

BONOLA BEY (F.). Bericht van overlijden. 1054.

BORDEAUX (Uitnoodiging van de Académie des Sciences, belles-Lettres et Arts te) tot bijwoning van de feestelijke herdenking van het 200-jarig bestaan. 526.

BRAAK (C.). De correlatie tusschen luchtdrukking en regenval in den Indischen Archipel, in verband met de 3.5 jarige barometerperiode. 193.

— Een weervoorspelling op langen termijn voor den Oostmoesson op Java. 828.

BRAIN-Commissie (Bericht van de benoeming van den Heer C. U. ARIËNS KAPPERS tot lid der). 1394.

BREKING (Electrische dubbele) in nevels. 188.

BREKINGSINDICES (Metingen van) van gassen onder hoogen druk. 2de mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur. 866.

BROUWER (H. A.). Over het ontstaan der primaire parallelstructuur in Lujaurieten. 636.

— Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost Java) en hunne contactmetamorphose. 898. 903.

— Over zonaire amphibolen met onderling loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone. 1172. 1265.

BROUWER (L. E. J.). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.

— Over één-éénduidige continue, transformaties van oppervlakken in zichzelf. 5de mededeeling. 300.

— Eenige opmerkingen over het samenhangstype η. 1412.

BRUNSWIJK (Verein für Naturwissenschaft in). Uitnoodiging tot bijwoning van de herdenking van het 50-jarig bestaan. 1174.

BRUYN (H. E. DE). Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen" VIII. 898. Verslag hierover. 1055.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1912. 1175.

BÜCHNER (E. H.). Colloïden en phasenleer. 1493.

— en L. K. WOLFF. Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen. 988.

BUITENZORG FONDS. Verslag van den Heer A. H. BLAAUW van zijne werkzaamheden gedurende zijn botanische reis in Nederlandsch Indië. 4.

— Bericht van den Minister van Binnenl. Zaken dat aan Mej. Dr. JOH. WESTERDIJK een rijkssubsidie is verleend voor een bezoek aan het botanisch laboratorium te Buitenzorg. 287. 1174.

BURKOM (JOH. H. VAN). Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de groeisnelheid over den stengel. 766.

BUYS BALLOT-MEDAILLE (Benoeming eener Commissie voor de uitreiking der). 284.

BUYS BALLOT-MEDAILLE (Dankzegging van den Heer HUGO HERGESELL voor de hem verleende onderscheiding door de toekenning der) 1394.

CARDINAAL (J.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. A. VERSLUYS: „Over een klasse van oppervlakken met algebraïsche asymptotische lijnen". 1329.

CAROTINOÏDEN (Over het aantoonen van) in de plant. 1ste mededeeling. Afscheiding van carotinoïden in kristalvorm. 370. 2de mededeeling. Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en oplosmiddelen. 565. 3de mededeeling. Blad van Urtica diocia L., bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil. en Haematococcus pluvialis Flot. 572.

CELLEN (Over het indringen van methyleenblauw in levende) na indroging. 930.

COHEN (ERNST). Het evenwicht tetragonaal tin $\leftrightarrows$ rhombisch tin. 752.

COLLOÏDEN en phasenleer. 1493.

COMPONENTEN (Over de dampdruklijnen van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der). 65.

— (Over de thermodynamische functies voor mengsels met reageerende). 835.

COMPRESSIBILITEIT (Over de bepaling van de) van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer. 85.

CONGRES voor physiologen (9e Internationaal). Inzending programma. 1174.

— voor voorhistorische anthropologie en archaeologie (Verzoek om bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het 14de). 286.

— (12de Internationaal Geologisch). Verzoek om bericht van Z.Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het (—). 1054. 1174.

— (De Heer G. A. F. MOLENGRAAFF wordt benoemd tot gedelegeerde der Regeering en van de Akademie bij het). 1308.

— Bericht van den Heer G. A. F. MOLENGRAAFF dat hij verhinderd is de Akademie te vertegenwoordigen. 1395.

CONGRÈS international d'électrologie et de radiologie générales et médicales (Circulaire van het VIe). 105.

— international de Zoologie (Circulaire van het Comité tot voorbereiding van het IXe). 105.

— (Verzoek om bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken of er Nederlandsche geleerden bekend zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het). 711. 1054.

— De Heer G. C. J. VOSMAER wordt daarvoor aangewezen. 711.

— (Uitnoodiging van het Bestuur van het) dat de Akademie zich zal doen vertegenwoordigen. 711.

— (De Heer A. A. W. HUBRECHT verklaart zich bereid de Akademie te vertegenwoordigen op het). 711.

— Toezending van voorloopige programma's. 1174.

CONGRUENTIES (Over stralencomplexen welke uit lineaire) kunnen opgebouwd worden. 941.

CONTACTMETAMORPHOSE (Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost-Java) en hunne). 898. 903.

CORPUS geniculatum laterale (Over gelocaliseerde atrophie in het). 714.

CORRELATIE (De) tusschen luchtdrukking en regenval in den Indischen Archipel in verband met de 3.5 jarige barometerperiode. 193.

CORRELATIEVERSCHIJNSELEN (Eenige) bij hybriden. 725.

CRAFTS (Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van FRIEDEL en) 979.

CROMMELIN (C. A.). Het tripelpunt van methaan. 684.

— en H. KAMERLINGH ONNES. Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon. 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— E. MATHIAS en H. KAMERLINGH ONNES. De rechtlijnige diameter van argon. 700. 892.

CURIE (Mad. P.) en H. KAMERLINGH ONNES. Over de straling van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof. 1537.

DAMPDRUKKEN der componenten (Over de dampdruklijnen van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de). 65.

DAMPDRUKLIJNEN (Over de) van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der componenten. 65.

DAMPSPANNINGSBEPALINGEN van het stikstoftetroxyd. 39.

DARWIN (GEORGE). Bericht van overlijden. 902

DENDROBIUM THYRSIFLORUM RCHB. FIL. (Bloem van) en Haematococcus pluvialis Flot. 572.

DIAMETER van argon (De rechtlijnige). 700. 893.

DICHOTOMIE en zijdelingsche vertakking bij de Pteropsida. 544.

Dierkunde Circulaire van het Comité tot voorbereiding van het IXe Congrès international de Zoologie. 105.

— MAX WEBER en L. F. DE BEAUFORT. „De zoetwatervisschen van Timor en Babber". 133.

— Aanbieding eener verhandeling van de Heeren MAX WEBER en L. F. DE BEAUFORT: „Contributions to the knowledge of Australian fishes". 522.

— De Heer VOSMAER verklaart zich bereid de Regeering te vertegenwoordigen op het Internationaal Zoologisch Congres te Monaco. 711.

— De Heer HUBRECHT verklaart zich bereid de Akademie te vertegenwoordigen op het Internationaal Zoologisch Congres te Monaco. 711.

— Jaarverslag van het Zoologisch Insulinde fonds. 1310.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. H. F. KOHLBRUGGE: „Befruchtung und Keimbildung bei der Fledermaus Xantharpya amplexicaudata". 284. Verslag hierover. 713.

DIFFERENTIAALVERGELIJKING van SCHLÄFLI (Over eene). 22.

DIFFERENTIAALVERGELIJKINGEN van de eerste orde en den eersten graad (Nieuw onderzoek omtrent de middelpunten der integralen). 2e gedeelte. 27.

DIFFUSIECOËFFICIENT (De) van gassen volgens O. E. MEYER. 1088.

DISPERSIE (De) van lucht en van koolzuur. 866.

DJEDDAH (Astronomische plaatsbepaling van Mekka en) uitgevoerd in 1910—'11. 52. 2e gedeelte. 239. 3e gedeelte. 462.

DORSMAN (C.), H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER. Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof. 1375.

DRAAIING (Metingen over ultraviolette magnetische) in gassen. 685.

DRIEPHASENLIJNEN (Over quadrupelpunten en de continuiteiten der). 446.

DUBSKY (J. V.) en A. P. N. FRANCHIMONT. Bijdrage tot de kennis der directe nitreering van aliphatische iminoverbindingen. 108.

DYNAMISCHE ONDERZOEKINGEN betreffende de reactie van FRIEDEL en CRAFTS. 979.

ECK (J. VAN) en L. VAN ITALLIE. Over het voorkomen van metalen in de lever. 759.

EHRENFEST (P) Over EINSTEIN's theorie van het stationaire gravitatieveld. 1234.

EIFFELTOREN (Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken ter begeleiding van een verslag nopens den op den) gevestigden dienst der radio-telegrafische tijdseinen en uitnoodiging tot deelneming aan een te Parijs te houden internationale conferentie. 104. Verslag hierover. 106.

EINDPUNTEN (Over kritische) in ternaire stelsels. II. 149.

EINSTEIN'S theorie (Over) van het stationaire gravitatieveld. 1234.

EINTHOVEN (W.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren L. VAN ITALLIE en J. VAN ECK: „Over het voorkomen van metalen in de lever". 759.

ELECTROCARDIOGRAM (Het) van het foetale hart. 1321.

ELECTROLOGIE et radiologie générales et médicales (Circulaire van het VIe Congrès d'). 105.

ELECTROLYTEN (Over de vrije weglengte der ionen in de). 1391.

ELLIPTISCHE BEWEGING (Onderzoekingen over de baan van de periodische komeet HOLMES en over de storingen in haar). V. 201.

ELTE (E. L.). De regelmatigheidsschaal van polytopen. 113.

ENANTIOTROPIE bij vloeistoffen (Monotropie en). 418.

ENERGIE (Over de verdeelingswet der). 1093. II. 1370.

ERRATA. 284. 523. 707. 899. 1052. 1306. 1565.

EUNOTIA MAJOR RABENH. (Over de kerndeeling bij). 761.

EVENWICHTEN in ternaire stelsels. I. 546. II. 844. III. 967. IV. 1103. V. 1190. VI. 1354. VII. 1419.

— (Over reactiesnelheden en). 1134.

EYKMAN (C.) benoemd tot afgevaardigde der Akademie bij de Internationale Conferentie voor volks- en schoolbaden. 287.

— De reactiesnelheid van micro-organismen. 507.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE: „De invloed van het jaargetijde op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid". 555.

FASCICULUS DEITERS ASCENDENS (De rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen). 1474.

FIBRINE (Over) in gel- en soltoestand. 1449.

FLEDERMAUS Xantharpya amplexicaudata (Befruchtung und Keimbildung bei der). 284. Verslag hierover. 713.

FOLIA NEUROBIOLOGICA (Verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken over een subsidie-aanvraag van de redactie der). 710. Verslag hierover. 902.

FOSFOR (Over het stelsel). 753.

— (Kringloop van de) bij Aspergillus niger. 1004.

FRANCHIMONT (A. P. N.) en J. V. DUBSKY. Bijdrage tot de kennis der directe nitreering van aliphatische iminoverbindingen. 108.

FRETS (G. P.). Over den uitwendigen neus van de primaten. 179.

— Over het JACOBSON's orgaan der primaten. 184.

FRIEDEL en CRAFTS (Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van) 979.

FUNCTIE (Ontwikkeling eener) naar de functies $\varphi_n(x)$ van ABEL. 1204.

FUNCTIES (De thermodynamische) voor mengsels met reageerende componenten. 835.

GASSEN (Isothermen van twee-atomige) en hunne binaire mengsels. X. Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer. 85.

— (Metingen over de ultraviolette magnetische draaiing in). 685.

— (Over den viriaalcoëfficient van tweeatomige). 492.

— (Over den tweeden viriaalcoëfficient van éénatomige) en van waterstof beneden het BOYLE-punt. 678.

— (Metingen van brekingsindices van) onder hoogen druk. 2de Mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur. 866.

— (De diffusiecoëfficient van) volgens O. E. MEIJER. 1088.

— (Onderzoekingen over de inwendige wrijving van) bij lage temperaturen. I. Waterstof. 1375. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten volgens de wet der overeenstemmende toestanden. 1530.

GASWISSELING (De invloed van het jaargetijde op de respiratorische) in rust en bij spierarbeid. 555.

GEHIRN (Das) eines amaurotisch idioten Mädchens. 284.

GEL- en soltoestand (Over fibrine in). 1449.

GELEIEN (Gels) (Over het gedrag van) tegenover vloeistoffen en hare dampen. 988.

GEOLOGISCHE COMMISSIE (Verslag van de) over een verzoek van den Consul-Generaal te Toronto omtrent adressen in Nederland voor het toezenden van circulaires voor het 12e internationaal Geologisch Congres. 105.

— (Jaarverslag der). 1175.

GILSE (J. VAN)—VAN WEST en C. WINKLER. Aanbieding eener verhandeling: „Das Gehirn eines amaurotisch idioten Mädchens". 284.

GRAPHITE (The effect of temperature and transverse magnetisation on the resistance of). 221.

GRATZ (Naturwissenschaftlicher Verein für Steiermark te). Uitnoodiging tot bijwoning van de feestelijke herdenking van het 50-jarig bestaan. 288.

GRAVITATIE (Absorptie van) en de lengte van de maan. 737. Vervolg. 1019.

GRAVITATIEVELD (Over EINSTEIN's theorie van het stationaire). 1234.

GREENWICH (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te). 1513.

GROEISNELHEID (Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de) over den stengel. 766.

GRONDBORINGEN (Beschrijving van eenige nieuwe). VIII. 898. Verslag hierover. 1055.

GROOTHEID *b* (Opmerkingen over den gang van de veranderlijkheid van de) der toestandsvergelijking. 1074.

HAAN (J. DE) en H. J. HAMBURGER. Over den invloed van vetzuren en zeepen op de phagocytose. 1216.

HAAS (W. J. DE). Isothermen van twee-atomige gassen en hunne binaire mengsels X Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer. 85.

— en H. KAMERLINGH ONNES. Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

HAEMATOCOCCUS PLUVIALIS FLOT. (Bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil.) 572.

HAGA (H.). Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een schrijven van den Secretaris der Commissie voor radiumstandaards over de voorwaarden voor het verkrijgen van secundaire standaards. 712.

— Aanbieding der dissertatie van den Heer J. BOEREMA: „De electromotorische kracht van het WESTON-normaalelement". 1205.

HALL-EFFECT (Het) en de verandering van den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 478. III. IV. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den magnetischen weerstand in het magnetisch veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C en — 200° C. 481. 672. V. Het HALL-effect van legeeringen bij het kookpunt van waterstof en temperaturen daar beneden 676. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

HAMBURGER (H. J.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. SNAPPER: „Vergelijkende onderzoekingen over jonge en oude roode bloedlichaampjes". 166.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. HEKMA: „Over fibrine in gel- en soltoestand. Tevens eene bijdrage tot de kennis van het bloedstollingsvraagstuk". 1449.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. SNAPPER: „Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes (ook bij den mensch)". 1466.

— en J. DE HAAN. Over den invloed van vetzuren en zeepen op de phagocytose. 1216.

HART (Het electrocardiogram van het foetale). 1321.

HELIUM (Verdere proeven met vloeibaar). H. VII. 1051. 1284. 1388.

— (De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van). 1205.

HEMERT (A. C. C. G. VAN). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 105.

HERGESELL (HUGO). Dankzegging voor de hem verleende onderscheiding door de toekenning van de Buys Ballot-medaille. 1394.

HERSENANATOMIE (Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken ter begeleiding van een schrijven van Curatoren der Rijksuniversiteit te Leiden, waarin Rijkssubsidie wordt gevraagd voor de uitgave van een photographischen atlas over). 104.
HERSENONDERZOEK (Verzoek van den Heer TH. MAC GILLAVRY om ontslag als lid van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor). 288.
— (Benoeming van den Heer J. BOEKE tot lid van de Commissie van Toezicht op het Centraal Instituut voor). 711.
HEXATRIEËN 1, 3, 5 (Over het). 1176.
HOLLEMAN (A. F.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „Over kritische eindpunten in ternaire stelsels". 149.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. BÖESEKEN: „Over een methode ter nadere bepaling van den stand der hydroxylgroepen in de polyoxyverbindingen". 4de mededeeling. 157.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. H. W. ATEN: „Over een nieuwe zwavelmodifikatie". 396.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. L. DE LEEUW: „Over het verband tusschen de zwavelmodificaties". 408.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „Uitbreiding van de theorie der allotropie. Monotropie en enantiotropie bij vloeistoffen". 418.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „De toepassing van de theorie der allotropie op het stelsel zwavel". II. 426.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „Het inverse optreden van vaste phasen in het stelsel ijzer-koolstof". 428.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en H. L. DE LEEUW: „Over het stelsel tin". 661.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en S. C. BOKHORST: „Over het verschijnsel van dubbele smelting bij vetten". 667.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en A. KETTNER: „Over het stelsel ammoniumrhodanaat-thioureum-water". 669.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS, W. TERWEN en H. L. DE LEEUW: „Over het stelsel fosfor". 753.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren S. C. J. OLIVIER en J. BÖESEKEN: „Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van FRIEDEL en CRAFTS". 979.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren L. K. WOLFF en E. H. BÜCHNER: „Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen". 988.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. SMITS: „De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der allotropie". 1132.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „Over reactiesnelheden en evenwichten". 1134.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „Over de snelheid van substituties in de benzolkern". 1143.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. H. BÜCHNER: „Colloïden en phasenleer". 1493.
— en J. P. WIBAUT. Over de nitratie der monochloortoluolen. 538.

HOLMES (Onderzoekingen over de baan van de periodische komeet) en over de storingen in haar elliptische beweging. V. 201.

HOLST (G.) en H. KAMERLINGH ONNES. De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium. 1305.

HOOGENBOOM (C. M.) en P. ZEEMAN. Electrische dubbele breking in nevels. 188.

HOOGENHUYZE (C. J. C. VAN) en J. NIEUWENHUYSE. De invloed van het jaargetijde op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 555.

HOUSTON (Texas). Uitnoodiging van The Rice Institute te — tot het zenden van een afgevaardigde bij de opening van die instelling op 10—12 October 1912. 287.

HUBRECHT (A. A. W.) verklaart zich bereid de Akademie te vertegenwoordigen op het Internationaal Congres voor Zoölogie te Monaco. 711.

— Verslag over eene verhandeling van den Heer J. H. F. KOHLBRUGGE. 713.

HYBRIDEN (Eenige correlatieverschijnselen bij). 725.

HYDROXYLGROEPEN (Over een methode ter nadere bepaling van den stand der) in de polyoxyverbindingen. 4de mededeeling. 157.

IMINOVERBINDINGEN (Bijdrage tot de kennis der directe nitreering van aliphatische). 108

INDISCHEN ARCHIPEL (De correlatie tusschen luchtdrukking en regenval in den) in verband met de 3.5 jarige barometerperiode. 193.

INSULINDE-Fonds (Jaarverslag van het Zoölogisch) over het jaar 1912. 1310.

INTÉGRALE DÉFINIE (Etude sur les formules (spécialement sur celles de GAUSS), qui servent à calculer des valeurs approximatives d'une). 522. Verslag hierover. 527.

INTEGRALEN (Nieuw onderzoek omtrent de middelpunten der) van differentiaalvergelijkingen van de eerste orde en den eersten graad. 2de gedeelte. 27.

INTERFERENTIEVERSCHIJNSELEN (Over de theorie van de) van Röntgenstralen, die een kristalplaat doorloopen. 1223.

INVOLUTIE (Een) van geassocieerde punten. 1269.

IODIUM (Het stelsel Tin-). 333.

IONEN (Over de vrije weglengte der) in de electrolyten. 1391.

ISOTHERMEN van twee-atomige gassen en hunne binaire mengsels. X. Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer. 85.

ISOTHERMEN van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon. 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

ITALLIE (L. VAN) en J. VAN ECK. Over het voorkomen van metalen in de lever. 759.

JAARGETIJDE (De invloed van het) op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 555.

JACOBSON'S ORGAAN (Over het) der primaten. 184.

JANSSONIUS (H. H.) en J. W. MOLL. Over de Linneaansche methode ter beschrijving van anatomische structuren, naar aanleiding eener verhandeling van Mrs. MARIE C. STOPES: „Petrefactions of the earliest European Angiosperms". 529.

JAVA (Een weervoorspelling op langen termijn voor den Oostmoesson op). 828.

JULIUS (W. H.). Benoeming als lid der Commissie voor de Buys Ballot-medaille. 284.
— Uitkomsten van de stralingsmetingen verricht in het eclipskamp bij Maastricht tijdens de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912. 1499.
KALIUM (De beteekenis van), zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger. 1347.
KAMERLINGH ONNES (H.). Zie ONNES (H. KAMERLINGH).
KAPPERS (C. U. ARIËNS). Bericht zijner benoeming tot lid der Braincommissie. 1394.
KAPTEYN (W.). Nieuw onderzoek omtrent de middelpunten der integralen van differentiaalvergelijkingen van de eerste orde en den eersten graad. 2de gedeelte. 27.
— Verslag over eene verhandeling van den Heer B. P. MOORS. 527.
— Ontwikkeling eener functie naar de functies $\varphi_n(x)$ van ABEL. 1204.
KARYOKINESE (Over den nucleolus en de) bij Zygnema. 1485.
KATZ (J. R.). De wetten der oppervlakte-adsorptie en de potentiaalfunctie der molekulaire krachten. 230.
— Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk. 1305. 1559.
KEESOM (W. H.). Over den viriaalcoëfficient van tweeatomige gassen. 492.
— Over den tweeden viriaalcoëfficient van éénatomige gassen en van waterstof beneden het BOYLE-punt. 678.
KERNDEELING (Over de) bij Eunotia major Rabenh. 761.
KERR-EFFECT (Der magneto-optische) bei ferro-magnetischen Verbindungen und Metallen. III. 211.
KETTNER (A.) en A. SMITS. Over het stelsel ammonium rhodonaat-thioureum-water. 669.
KIEMPLANTJES van Avena Sativa (De invloed der temperatuur op de phototypie bij). 1056.
KLESSENS (J. J. H. M.). Vorm en functie van het rompdermatoom, getoetst aan de strychnine-segmentzones. 642.
KLEURSTOFFEN (De verdeeling van) tusschen twee oplosmiddelen. Bijdrage tot de theorie van het verven. 341.
KLUYVER (J. C.). Over eene differentiaalvergelijking van SCHLÄFLI. 22.
— Verslag over eene verhandeling van den Heer B. P. MOORS. 527.
KOHLBRUGGE (J. H. F.). Aanbieding eener verhandeling „Befruchtung und Keimbildung bei der Fledermaus Xantharpya amplexicaudata". 281. Verslag hierover. 713.
KOHNSTAMM (PH.). Over de dampdruklijnen van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der componenten. 65.
— en J. TIMMERMANS. Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmospheren. 783.
KOMEET HOLMES (Onderzoekingen over de baan van de periodische) en over de storingen in haar elliptische beweging. V. 201.
KOOKPUNT van waterstof (Het HALL-effect en de verandering in den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld en bij het) en de temperaturen daar beneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het (—) en de temperaturen daar beneden. 478. III. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en − 200° C. 481. 672.

KOOKPUNT van waterstof (Het HALL-effect van legeeringen bij het) en de temperaturen daar beneden. 676.

KOOLSTOF (Het inverse optreden van vaste phasen in het stelsel ijzer-) 428.

KOOLZUUR (De dispersie van lucht en van). 866.

KOORDERS (S. H.). Dankzegging voor de toewijzing aan hem van de f 600.— uit het P. W. Korthals fonds. 711.

KORTEWEG (D. J.). Bericht dat H. M. bekrachtigd heeft zijne benoeming tot Onder-Voorzitter. 1394.

KORTHALS-FONDS (P. W.). Bericht van H. H. Administrateuren van het (—) dat dit jaar weder *f* 600.— beschikbaar worden gesteld tot bevordering der kruidkunde. 3.
— Dankzegging van den Heer S. H. KOORDERS voor de toewijzing aan hem van de *f* 600.— uit het (—). 711.

KRINGLOOP van de fosfor bij Aspergillus niger. 1004.

KRISTALVORM (Afscheiding van Carotinoïden in). 370.

KRITISCH PUNT (Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt, ter beantwoording van de vraag, in hoever dit punt vergeleken kan worden met het) van een vloeistof. 1187.

KRUYT (H. R.). De dynamische Allotropie van zwavel, 5de mededeeling. 1155.
— De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de stabiliteit van suspensoiden. 1324.

KUENEN (J. P.). De diffusie-coëfficient van gassen volgens O. E. MEYER. 1088.

KWARTS (Over piëzo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van) bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof. 1277.

LAAR (J. J. VAN). Over de berekening van den thermodynamischen potentiaal van mengsels wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden. 630.
— Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het toepassen der toestandsvergelijking 1433.

LANGE (S. DE) en W. REINDERS. Het stelsel Tin-Jodium. 333.

LANGSBUNDELS (De achterste) en de manegebeweging. 656

LEEUW (H. L. DE). Over het verband tusschen de zwavelmodificaties. 408.
— en A. SMITS. Over het stelsel tin. 661.
— A. SMITS en W. TERWEN. Over het stelsel fosfor. 753.

LEGEERINGEN (Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en) voor temperaturen tusschen + 17° en — 200° C. 481.672.
— (Het HALL-effect van) bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 676.
— (Het HALL-effect in) van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035.

LELY (C.). Verslag over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende internationale conferentie over radio-telegrafische tijdseinen. 106.
— Jaarverslag der Geologische Commissie over het jaar 1912. 1175.

LELY JR. (D.) en W. REINDERS. De verdeeling van kleurstoffen tusschen twee oplosmiddelen. Bijdrage tot de theorie van het verven. 341.

LEMBERG (Uitnoodiging tot bijwoning der herdenking van het 250-jarig bestaan der Universiteit te). 3.

LEUCIETGESTEENTEN van den Ringgit (Oost-Java) en hunne contactmetamorphose. 898. 903.

LEVER (Over het voorkomen van metalen in de). 759.

LICHT (Over de polarisatie van het) door de spleet van een spectroskoop en daardoor teweeggebrachte fouten. 628.

— (Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de snelheid van het). 1188.

LINNEAANSCHE METHODE (Over de) ter beschrijving van anatomische structuren. 529.

LISTER memorial Fund (Circulaire van het). 1308.

LITHIUMLIJN (De roode). 1164.

LOHUIZEN (T. VAN). Reeksen in de spectra van tin en antimoon. 7.

— Translatiereeksen in lijnenspectra. 102. 138.

LORENTZ (H. A.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over de berekening van den thermodynamischen potentiaal van mengsels, wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden." 630.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. S. ORNSTEIN: „Over de thermodynamische functies voor mengsels met reageerende componenten." 835.

— Over den aard der Röntgen-stralen. 911.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. S. ORNSTEIN: „Over de theorie van de interferentieverschijnselen van Röntgenstralen die een kristalplaat doorloopen". 1223.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. EHRENFEST: „Over EINSTEIN's theorie van het stationaire gravitatieveld." 1234.

— Bericht dat H. M. bekrachtigd heeft zijne benoeming tot Voorzitter. 1394.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het toepassen der toestandsvergelijking." 1433.

LORIÉ (J.). Aanbieding eener verhandeling, getiteld: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen." VIII: 898. Verslag hierover. 1055.

LUCHT (De dispersie van) en van koolzuur. 866.

LUCHTDRUKKING (De correlatie tusschen) en regenval in den Indischen Archipel, in verband met de 3.5 jarige barometerperiode 193.

LUCHTTEMPERATUUR (Over de interdiurne verandering der). 594.

LUJAURIETEN (Over het ontstaan der primaire parallelstructuur in). 636.

LIJNENSPECTRA (Translatiereeksen in). 102. 138.

MAAN (Absorptie van gravitatie en de lengte van de). 737. Vervolg. 1019.

MAANSLENGTE (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de) volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 1513.

MAC DONALD (ARTHUR). Inzending eener brochure: „Study of man in connection with establishing laboraties to investigate criminal pauper and defective classes." 1054.

MACGILLAVRY (TH. H.). Verzoek om ontslag als lid der Commissie van Toezicht op het centraal Instituut voor Hersenonderzoek. 288.

MAGNESIUM (De beteekenis van kalium, zwavel en) bij de stofwisseling van Aspergillus niger. 1347.

MAGNETISATION (The effect of temperature and transverse) on the resistance of graphite. 221.

MAGNETISCHE onderzoekingen (Over). VI. VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 275. 1051. 1166. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen. 1535.

MAGNETISCHE VELD (Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand der metalen in het) en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. 478. III. IV. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en − 200° C. 431. 672. V. Het HALL-effect van legeeringen bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 676. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

MAGNETISCHE VELDEN (Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen in sterke). 1163.

MALIGNE GRANULOOM (Over een micro-organisme, gekweekt in twee gevallen van niet gecompliceerd). 361.

MANEGEBEWEGING (De achterste langsbundels en de). 656.

MANGAANSULFAAT (Het stelsel natriumsulfaat-) en water bij 35°. 1367.

MARTIN (K.). Verslag over eene circulaire van de Kön. preuss. Akademie betreffende Vulkanforschung. 288.

MARTIN (PIERRE). Der magneto-optische KERR-Effect bei ferro-magnetischen Verbindungen und Metallen. III. 211.

MATHIAS (E.). H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN. De rechtlijnige diameter van argon. 700. 893.

MEETKUNDIGE PLAATSEN (Over), stralen en nulstelsels, afgeleid uit eene kubische- en eene bikwadratische ruimtekromme. I. 309. II. 599. III. 815.

MEKKA (Astronomische plaatsbepaling van) en Djeddah uitgevoerd in 1910—'11. 52 2e gedeelte. 239. 3e gedeelte. 462.

MENGBAARHEID (Experimenteele onderzoekingen omtrent de) van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmospheren. 783.

MENGSELS (Over de berekening van den thermodynamischen potentiaal van), wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden. 630.

— (Over de thermodynamische functies voor) met reageerende componenten. 835.

MENSCH (Over het voorkomen van een aapspleet bij den). 996.

— (Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes ook bij den). 1466.

MERIDIAANWAARNEMINGEN (Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de) te Greenwich. 1513.

METALEN (Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand der) in het magnetische veld en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 478. III. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en —200° C. 481. 672. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

— (Over het voorkomen van) in de lever. 759.

— (De passiviteit der) in het licht van de theorie der allotropie. 1132.

— (De weerstand van) bij lagere temperaturen tot aan het kookpunt van helium. 1205.

METALLEN (Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen Verbindungen und). III. 211.

METAMORPHOSE (Over de) van Amphioxus lanceolatus. 1549.

Meteorologie. C. BRAAK: „De correlatie tusschen luchtdrukking en regenval in den Indischen Archipel, in verband met de 3.5 jarige barometerperiode". 193.

— J. P. VAN DER STOK: „Over de interdiurne verandering der luchttemperatuur". 594.

— C. BRAAK: „Een weervoorspelling op langen termijn voor den Oostmoesson op Java". 828.

METHAAN (Het tripelpunt van). 684.

METHODE (Over een) ter nadere bepaling van den stand der hydroxylgroepen in de polyoxyverbindingen. 4de mededeeling. 157.

— (Eene) voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden. 1163.

METHYLEENBLAUW (Over het indringen van) in levende cellen na indroging. 930.

METINGEN over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en —200° C. 481. 672.

— van den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1281.

— van brekingsindices van gassen onder hoogen druk. 2de mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur. 866.

— over de ultraviolette magnetische draaiing in gassen. 685.

MEYER (O. E.) (De diffusiecoëfficient van gassen volgens). 1688.

Microbiologie. Zie ook BIOCHEMIE.

— H. J. WATERMAN: „De werking van waterstofionen, boorzuur, koper, mangaan, zink en rubidium op de stofwisseling van Aspergillus niger". 579.

— M. W. BEIJERINCK: „Over het indringen van methyleenblauw in levende cellen na indroging". 930.

Microbiologie. H. J. WATERMAN: „Kringloop van de fosfor bij Aspergillusniger". 1004.

— N. L. SÖHNGEN: „Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben". 1124.

— H. J. WATERMAN: „De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger". 1347.

MICRO-ORGANISME (Over een), gekweekt in twee gevallen van niet-gecompliceerd maligne granuloom. 361.

MICRO-ORGANISMEN (De reactiesnelheid van). 507.

MIDDELPUNTEN (Nieuw onderzoek omtrent de) der integralen van differentiaalvergelijkingen van de eerste orde en den eersten graad. 2de gedeelte. 27.

MIEREMET (W. G.) en ERNESTINE DE NEGRI. Over een micro-organisme, gekweekt in twee gevallen van niet-gecompliceerd maligne granuloom. 361.

Mikrologie. M. W. BEIJERINCK: „Over de samenstelling der tyrosinase uit twee enzymen. 923.

MILIKAN (J.) en F. A. H. SCHREINEMAKERS. Over enkele oxyhaloïden. 83.

MINISTER van Binnenlandsche Zaken. Bekrachtiging door H. M. de Koningin van de benoeming van nieuwe leden. 2.

— Missive ter begeleiding van een verzoek van den Consul-Generaal te Toronto om opgaaf van adressen in Nederland voor toezending van het programma voor het 12de internationaal geologisch congres. 2. Verslag hierover. 105.

— Missive ter begeleiding van een verslag nopens den op den Eiffeltoren gevestigde dienst der radiotelegrafische tijdseinen en uitnoodiging tot deelneming aan een te Parijs te houden conferentie daaromtrent. 104. Verslag hierover. 106.

— Missive ter begeleiding van een schrijven van Curatoren der Rijks Universiteit te Leiden waarin zij Rijkssubsidie verzoeken voor de uitgave van een photographischen atlas over hersenanatomie. 104.

— Verzoek om advies of er Nederlandsche geleerden zijn bereid de Regeering te vertegenwoordigen bij het 14de Internationaal Congres voor praehistonische anthropologie en archaeologie. 286.

— Verzoek om advies over een schrijven van den Secretaris der Commissie voor radiumstandaards over de voorwaarden voor het verkrijgen van secundaire standaards. 286. Verslag hierover. 712.

— Bericht dat aan Mej. Dr. JOH. WESTERDIJK een Rijkssubsidie is verleend voor het bezoek aan het botanisch Laboratorium te Buitenzorg. 287.

— Bericht dat Prof. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN benoemd is tot een der gedelegeerden naar de te Parijs te houden internationale conferentie voor radiotelegrafische tijdseinen. 526.

— Verzoek om advies betreffende een subsidieaanvraag van de redactie der Folia Neurobiologica. 710. Verslag hierover. 902.

— Verzoek om bericht of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het internationaal Congres voor Zoölogie te Monaco 711.

— Bericht dat de Heer G. C. J. VOSMAER benoemd is tot gedelegeerde der Regeering. 1054.

MINISTER van Binnenlandsche Zaken. Verzoek om bericht of er Nederlandsche gekeerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het 12de internationaal geologisch Congres te Toronto. 1054. 1174.

— Toezending van voorloopige programma's van het te Monaco te houden internationaal Zoölogisch Congres. 1174.

— Bericht dat Prof. G. A. F. MOLENGRAAFF benoemd is tot gedelegeerde der Regeering bij het 12de internationaal geologisch Congres te Toronto. 1308.

— Bericht dat het jaarlijksch subsidie der Akademie met f 4000.— verhoogd is. 1394.

— Bericht dat H. M. bekrachtigd heeft de benoeming van den Heer H. A. LORENTZ tot Voorzitter en van den Heer D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter. 1394.

MOLEKULAIRE KRACHTEN (De wetten der oppervlakte-adsorptie en de potentiaalfunctie der). 230.

MOLENGRAAFF (G. A. F.). De jongste bodembewegingen op het eiland Timor en hunne beteekenis voor de geologische geschiedenis van den Oost-Indischen Archipel. 121.

— Verslag over eene circulaire van de kön. preuss. Akademie betreffende Vulkanforschung. 288.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. A. BROUWER: „Over het ontstaan der primaire parallelstructuur in Lujaurieten." 636.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. A. BROUWER: „Leucietgesteenten van den Ringgit (Oost-Java) en hunne contact-metamorphose." 898. 903.

— Verslag over eene verhandeling van Dr. J. LORIÉ. 1055.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. A. BROUWER: „Over zonaire amphibolen met onderlinge loodrechte optische assenvlakken voor kern en randzone." 1172. 1265.

— Benoemd tot afgevaardigde der Regeering en van de Akademie bij het 12de internationaal geologisch Congres. 1308.

— Bericht dat hij verhinderd is de Akademie op het 12de internationaal geologisch Congres te vertegenwoordigen. 1395.

MOLL (J. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. VAN WISSELINGH: „Over het aantoonen van carotinoïden in de plant." 1ste mededeeling. Afscheiding van carotinoïden in kristalvorm 370. 2de mededeeling. Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en oplosmiddelen. 565. 3de mededeeling. Blad van Urtica diocia L., bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil en Haematococcus pluvialis Flot. 572.

— Aanbieding eener mededeeling van Mej. T. TAMMES: „Eenige correlatieverschijnselen bij hybriden." 725.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. VAN WISSELINGH: „Over de kerndeeling bij Eunotia major Rabenh". 761.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. VAN WISSELINGH: „Over den nucleolus en de karyokinese bij Zygnema." 1485.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. VAN WISSELINGH: „Over intravitale neerslagen." 1239.

MOLL (J. W.) en H. H. JANSSONIUS. Over de Linneaansche methode ter beschrijving van anatomische structuren, naar aanleiding eener verhandeling van Mrs. MARIE C. STOPES: „Petrefactions of the earliest European Angiosperms." 529.

MONOCHLOORTOLUOLEN (Over de nitratie der). 538.

MONOTROPIE en enantiotropie bij vloeistoffen. 418.

MOORS (B. P.). Aanbieding eener verhandeling: „Etude sur les formules (spécialement sur celles de GAUSS) qui servent à calculer des valeurs approximatives d'une intégrale définie". 522. Verslag hierover. 527.

MUSKENS (L. J. J.). De achterste langsbundels en de manegebeweging. 656.

— De rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen (Fasciculus Deiters Ascendens)). 1474.

MUTATIE bij Penicillium glaucum en Aspergillus niger onder invloed van bekende factoren. 33.

NATRIUMSULFAAT- mangaansulfaat (Het stelsel) en water bij 35°. 1367.

Natuurkunde. T. VAN LOHUIZEN: „Reeksen in de spectra van tin en Antimoon." 7.

— PH. KOHNSTAMM: „Over de dampdruklijnen van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der componenten." 65.

— W. J. DE HAAS: „Isothermen van twee-atomige gassen en hunne binaire mengsels. X. Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer." 85.

— H. KAMERLINGH ONNES en W. J. DE HAAS: „Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt." 92. 282.

— T. VAN LOHUIZEN: „Translatiereeksen in lijnenspectra." 102. 138.

— P. ZEEMAN en C. M. HOOGENBOOM: „Electrische dubbele breking in nevels." 188.

— PIERRE MARTIN: „Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen Verbindungen und Metallen." III. 211.

— DAVID E. ROBERTS: „The effect of temperature and transverse magnetisation on the resistance of graphite." 221.

— H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „Isothermen van één-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon." 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN: „Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden". I. 263. II. 478. III. 481. IV. 672. V. 676. VI. 881. VII. 1035. VIII. 1044.

— H. KAMERLINGH ONNES en E. OOSTERHUIS: „Magnetische onderzoekingen. VI. VII. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 275. 1051. 1166. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen". 1535.

— H. DU BOIS: „Theorie der poolarmaturen." 355.

— F. E. C. SCHEFFER: „Over het systeem aether-water." 437.

— W. H. KEESOM: „Over den tweeden viriaalcoëfficient van twee-atomige gassen." 492.

— J. D. VAN DER WAALS: „Bijdrage tot de theorie der binare stelstels." XXI. 615.

Natuurkunde. P. ZEEMAN: „Over de polarisatie van het licht door de spleet van een spectroskoop en daardoor teweeggebrachte fouten". 628.

— J. J. VAN LAAR: „Over de berekening van den thermodynamischen potentiaal van mengsels, wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden". 630.

— W. H. KEESOM: „Over den tweeden viriaalcoëfficient van éénatomige gassen en van waterstof beneden het BOYLE-punt". 678.

— C. A. CROMMELIN: „Het tripelpunt van methaan". 684.

— J. F. SIRKS: „Metingen over de ultraviolette magnetische draaiing in gassen". 685.

— E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „De rechtlijnige diameter van argon". 700.

— PH. KOHNSTAMM en J. TIMMERMANS: „Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmospheren". 783.

— J. D. VAN DER WAALS: „Eenige merkwaardige betrekkingen, hetzij exacte of approximatieve, bij verschillende stoffen." 800.

— L. S. ORNSTEIN: „Over de thermodynamische functies voor mengsels met reageerende componenten". 835.

— L. H. SIERTSEMA: „Metingen van brekingsindices van gassen onder hoogen druk. 2de mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur". 866.

— H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN: „Verandering van den galvanischen weerstand door druk bij lage temperaturen." I. Lood". 888.

— E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „De rechtlijnige diameter van argon". 893.

— H. A. LORENTZ: „Over den aard der Röntgen-stralen". 911.

— J. D. VAN DER WAALS: „De wet der overeenstemmende toestanden voor verschillende stoffen". 947.

— H. KAMERLINGH ONNES: „Verdere proeven met vloeibaar helium." II. VII. 1051. 1284. 1388.

— H. KAMERLINGH ONNES en B. BECKMAN: „Weerstand van pyriet bij waterstoftemperaturen". 1051.

— J. D. VAN DER WAALS: „Opmerkingen over den gang der veranderlijkheid van de grootheid b der toestandsvergelijking". 1074.

— J. P. KUENEN: „De diffusiecoëfficient van gassen volgens O. E. MEYER". 1088.

— J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de verdeelingswet der energie". 1093. II. 1370.

— R. W. WOOD en P. ZEEMAN: „Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden". 1163.

— P. ZEEMAN: „De roode lithiumlijn". 1164.

— J. D. VAN DER WAALS: „Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt ter beantwoording van de vraag in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een vloeistof". 1187.

— L. S. ORNSTEIN: „Over de theorie van interferentieverschijnselen van Röntgenstralen die een kristalplaat doorloopen". 1223.

— P. EHRENFEST: „Over EINSTEIN's theorie van het stationaire gravitatieveld". 1234.

Natuurkunde. H. KAMERLINGH ONNES en Mevr. A. BECKMAN: „Over piëzo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof". 1277.

— H. KAMERLINGH ONNES en BENGT BECKMAN: „Metingen over den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof". 1281.

— J. BOEREMA: „De electromotorische kracht van het WESTON-normaalelement". 1205.

— H. KAMERLINGH ONNES en G. HOLST: „De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium". 1205.

— H. KAMERLINGH ONNES, C. DORSMAN en S. WEBER: „Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof". 1375.

— H. KAMERLINGH ONNES en S. WEBER: „Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten met de wet der overeenstemmende toestanden". 1530.

— J. D. VAN DER WAALS JR.: „Over de vrije weglengte van ionen op de electrolyten". 1391.

— J. J. VAN LAAR: „Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het toepassen der toestandsvergelijking". 1433.

— Mad. P. CURIE en H. KAMERLINGH ONNES: „Over de straling van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof". 1537.

NEERSLAGEN (Over intravitale). 1239.

NEGRI (ERNESTINE DE) en W. G. MIEREMET. Over een micro-organisme, gekweekt in twee gevallen van niet-gecompliceerd maligne granuloom. 361.

NEUS (Over den uitwendigen) van de primaten. 179.

NEVELS (Electrische dubbele breking in). 188.

NIEUWENHUYSE (J.) en C. J. C. VAN HOOGENHUYZE. De invloed van het jaargetijde op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid. 555.

NIKKEL (Het HALL-effect bij) en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881.

NITRATIE (Over de) der monochloortoluolen. 538.

NITREERING (Bijdrage tot de kennis der directe) van aliphatische iminoverbindingen. 108.

NORMAAL-ELEMENT (De electromotorische kracht van het WESTON-). 1305.

NUCLEOLUS (Over den) en de karyokinese bij Zygnema. 1485.

NULSTELSELS (Over meetkundige plaatsen, stralen en) afgeleid uit eene kubische en eene bikwadratische ruimtekromme. I. 309. II. 599. III. 815.

— (Over bilineaire). 1061.

— (Vlakke lineaire). 1070.

OLIVIER (S. C. J.) en J. BÖESEKEN. Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van FRIEDEL en CRAFTS. 979.

ONNES (H. KAMERLINGH). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. J. DE HAAS: „Isothermen van twee-atomige gassen en hunne binaire mengsels. X. Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den volumenometer". 85.

ONNES (H. KAMERLINGH). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over den viriaalcoëfficient van tweeatomige gassen". 492.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Over den tweeden viriaalcoëfficient van één-atomige gassen en van waterstof beneden het BOYLE-punt". 678.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. A. CROMMELIN: „Het tripelpunt van methaan". 684.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. F. SIRKS: „Metingen over de ultraviolette magnetische draaiing in gassen". 685.

— Verdere proeven met vloeibaar helium. II VII. 1051. 1284. 1388.

— Verslag over een verzoek om advies van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende een schrijven van den Secretaris der Commissie voor radiumstandaards over de voorwaarden voor het verkrijgen van secundaire standaards. 712.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: „Metingen van brekingsindices van gassen onder hoogen druk. 2de mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur". 866.

— en Mevr. A. BECKMAN. Over piëzo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare waterstof. 1277.

— en BENGT BECKMAN. Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 478. III. Metingen over het HALL-effect en de verandering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en —200° C. 481. 672. V. Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen weerstand bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 676. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de veranderingen van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het kookpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

— en BENGT BECKMAN. Verandering van den galvanischen weerstand door druk bij lage temperaturen. I. Lood. 888.

— Weerstand van pyriet bij waterstoftemperaturen. 1051.

— Metingen van den galvanischen weerstand van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1241.

— en C. A. CROMMELIN. Isothermen van éénatomige stoffen en hunne binaire mengsels. XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon. 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— en Mevr. P. CURIE. Over de straling van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof. 1537.

ONNES (H. KAMERLINGH), C. DORSMAN en S. WEBER. Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof. 1375.

— en W. J. DE HAAS. Isothermen van twee-atomige stoffen en hunne binaire mengsels. X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

— en G. HOLST. De weerstand van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium. 1305.

— E. MATHIAS en C. A. CROMMELIN. De rechtlijnige diameter van argon. 700. 893.

— en E. OOSTERHUIS. Magnetische onderzoekingen. VI. Over paramagnetisme bij lage temperaturen 275. 1051. VII. 1166. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen. 1535.

— en S. WEBER. Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten met de wet der overeenstemmende toestanden. 1530.

OOSTERHUIS (E.) en H. KAMERLINGH ONNES. Magnetische onderzoekingen. VI. Over paramagnetisme bij lage temperaturen. 275 VII. 1051. 1166. VIII. Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen. 1535.

OOSTMOESSON op Java (Een weervoorspelling op langen termijn voor den) 828.

OPLOSMIDDELEN (De verdeeling van kleurstoffen tusschen twee). Bijdrage tot de theorie van het verven. 341.

— (Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en). 565.

OPPERVLAKKEN (Over één-éénduidige continue transformaties van) in zichzelf. 5de mededeeling. 300.

— (Over een klasse van) met algebraïsch asymptotische lijnen. 1329.

OPPERVLAKTE-ADSORPTIE (De wetten der) en de potentiaalfunctie der molekulaire krachten. 230.

OPZWELDRUK (Over den) en zijn verwantschap met den osmotischen druk. 1305. 1559.

ORBITOIDEN (Over) van Soemba. 391.

ORNSTEIN (L. S.). Over de thermodynamische functies voor mengsels met reageerende componenten. 835.

— Over de theorie van de interferentieverschijnselen van Röntgenstralen die een kristalplaat doorloopen. 1223.

OSMOTISCHEN DRUK (Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den). 1305. 1559.

OXYDATIE van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben. 1124.

OXYHALOÏDEN. (Over enkele). 83.

PANCREASLIPASE (Over den invloed van eenige anorganische zouten op de werking der). 289.

PANNEKOEK (A.). De veranderlijkheid van de poolster. 1116.

PARAFFINE (Oxydatie van petroleum,) paraffineolie en benzine door mikroben. 1124.

PARALLELSTRUCTUUR (Over het ontstaan der primaire) in lujaurieten. 636.

PARAMAGNETISME (Over) bij lage temperaturen. 275. 1051. 1166.

Pathologie. ERN. DE NEGRI en W. G. MIEREMET: „Over een micro-organisme, gekweekt in twee gevallen van niet gecompliceerd maligne granuloom." 361.

— comparée (Uitnoodiging tot bijwoning van het 1ste Congrès international de) te Parijs. 287.

PEKELHARING (C. A.). Over den invloed van eenige anorganische zouten op de werking der pancreaslipase. 289.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren W. E. RINGER en H. VAN TRIGT: „Over den invloed van de reactie op de werking van ptyaline." 858.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer N. WATERMAN: „Onderzoekingen omtrent de interne secretie van het pankreas." 1255.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. R. KATZ: „Over den opzweldruk en zijn verwantschap met den osmotischen druk." 1305. 1559.

PELAPIS-eilanden (Over rhyolieth van de). 386.

PENICILLIUM GLAUCUM (Mutatie bij) en Aspergillus niger onder invloed van bekende factoren. 33.

PERMEABILITEIT (Verandering van de) der roode bloedlichaampjes (ook bij den mensch). 1466.

PETREFACTIONS of the earliest European Angiosperms. 529.

PETROLEUM (Oxydatie van), paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben. 1124.

PHAGOCYTOSE (Over den invloed van vetzuren en zeepen op de). 1216.

PHASEN (Het inverse optreden van vaste) in het stelsel ijzer-koolstoof. 428.

PHASENLEER (Colloïden en). 1493.

PHOTOTYPIE (De invloed der temperatuur op de) bij kiemplantjes van Avena sativa. 1056.

Physiologie. J. SNAPPER: „Vergelijkende onderzoekingen over jonge en oude roode bloedlichaampjes." 166.

— C. A. PEKELHARING: „Over den invloed van eenige anorganische zouten op de werking der pancreaslipase." 289.

— C. J. C. VAN HOOGENHUYZE en J. NIEUWENHUYSE: „De invloed van het jaargetijde op de respiratorische gaswisseling in rust en bij spierarbeid." 555.

— J. J. H. M. KLESSENS: „Vorm en functie van het rompdermatoom, getoetst aan de strychnine-segmentzones." 642.

— L. J. J. MUSKENS: „De achterste langsbundels en de manegebeweging." 656.

— C. WINKLER: „Over gelocaliseerde atrophie in het corpus geniculatum laterale". 714.

— W. E. RINGER en H. VAN TRIGT: „Over den invloed van de reactie op de werking van ptyaline." 858.

— J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Over verkortingsreflexen." 1009.

— H. J. HAMBURGER en J. DE HAAN: „Over den invloed van vetzuren en zeepen op de phagocytose". 1216.

— N. WATERMAN: „ Onderzoekingen omtrent de interne secretie van het pankreas". 1255.

— J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Het electrocardiogram van het foetale hart." 1321.

Physiologie. E. HEKMA: „Over fibrine in gel- en soltoestand. Tevens eene bijdrage tot de kennis van het bloedstollingsvraagstuk." 1449.
— J. SNAPPER: „Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes (ook bij den mensch"). 1466.
— L. J. J. MUSKENS: „De rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen (Fasciculus Deiter Ascendens)". 1474.
PLAATSBEPALING (Astronomische) van Mekka en Djeddah uitgevoerd in 1910—'11. 52. 2de gedeelte. 239. 3de gedeelte 462.
PLANT (Over het aantoonen van carotinoïden in de). 1ste mededeeling. Afscheiding van carotinoïden in kristalvorm. 370. 2de mededeeling. Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en oplosmiddelen. 565. 3de mededeeling. Blad van Urtica diocia L., bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil. en Haematococcus pluvialis Flot. 572.
Plantkunde. Verslag van den Heer A. H. BLAAUW over zijne werkzaamheden gedurende zijn botanische reis naar Nederlandsch Indië. 3.
— C. VAN WISSELINGH: „Over het aantoonen van carotinoïden in de plant". Eerste mededeeling. Afscheiding van carotinoïden in kristalvorm. 370. 2de mededeeling. Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en oplosmiddelen. 565. 3de mededeeling. Blad van Urtica diocia L., bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil. en Haematococcus pluvialis Flot. 572.
— J. W. MOLL en H. H. JANSSONIUS: „Over de Linneaansche methode ter beschrijving van anatomische structuren, naar aanleiding eener verhandeling van Mrs. MARIE C. STOPES: „Petrefactions of the earliest European Angiosperms". 529.
— J. C. SCHOUTE: „Dichotomie en zijdelingse vertakking bij de Pteropsida". 544.
— Mej. T. TAMMES: „Eenige correlatieverschijnselen bij hybriden". 725.
— C. VAN WISSELINGH: „Over de kerndeeling bij Eunotia major Rabenh". 761.
— JOH. H. VAN BURKOM: „Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de groeisnelheid over den stengel". 766.
— Mej. M. S. DE VRIES: „De invloed der temperatuur op de phototropie bij kiemplantjes van Avena sativa". 1056.
— C. VAN WISSELINGH: „Over intravitale neerslagen". 1239.
— C. VAN WISSELINGH: „Over den nucleolus en de karyokinese bij Zygnema". 1485.
POINCARÉ (HENRI). Bericht van overlijden. 288.
POLARISATIE (Over de) van het licht door een spleet van een spectroskoop en daardoor teweeggebrachte fouten. 628.
POLYOXYVERBINDINGEN (Over een methode ter nadere bepaling van den stand der hydroxylgroepen in de). 4de mededeeling. 157.
POLYTOPEN (De regelmatigheidsschaal van). 113.
POLYTOPES (Analytical treatment of the), regularly derived from the regular polytopes (Section II and III). 522. Section IV. 1052.
POOLARMATUREN (Theorie der). 355.
POOLSHOOGTE (De periodieke verandering in de zeehoogte te Helder, in verband met de periodieke verandering der). 1311.
POOLSTER (Over de veranderlijkheid van de). 1116.

POTENTIAAL (Over de berekening van den thermodynamischen) van mengsels, wanneer een verbinding tusschen de componenten kan optreden. 630.

POTENTIAALFUNCTIE (De wetten der oppervlakte-adsorptie en de) der molekulaire krachten. 230.

PRAAG (Uitnoodiging van de Société des mathématiciens et des physiciens Tschèques te) tot bijwoning van de herdenking van het 50 jarig bestaan. 711.

PRIMATEN (Over den uitwendigen neus van de). 179.

— (Over het Jacobson's orgaan der). 184.

PROOYE (D. J. VAN) en F. A. H SCHREINEMAKERS. Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en water bij 35°. 1367.

PTEROPSIDA (Dichotomie en zijdelingse vertakking bij de). 544.

PTYALINE (Over den invloed van de reactie op de werking van). 858.

PUNTEN (Over Steinersche) in verband met stelsels van negen ρ-voudige punten op vlakke krommen van den graad 3ρ. 957.

— (Een involutie van geassocieerde). 1269.

PUNTENPAREN (Over de verwantschap der), die harmonisch gescheiden worden door een biquadratische ruimtekromme. 807.

PYRIET (Weerstand van) bij waterstoftemperaturen. 1051.

— (Metingen van den galvanischen weerstand van) bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1281.

QUADRUPELPUNTEN (Over) en de continuiteiten der driephasenlijnen. 446.

RADIOLOGIE générales et médicales (Circulaire van het VIe Congrès international d'Electrologie et de). 105.

RADIUM (Over de straling van het) bij de temperatuur van vloeibare waterstof. 1537.

RADIUMSTANDAARDS (Verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken om advies over een schrijven van den Secretaris der Commissie voor) over de voorwaarden voor het verkrijgen van secundaire standaards. 286. Verslag hierover. 712.

REACTIE (Over den invloed van de) op de werking van ptyaline. 858.

— van FRIEDEL en CRAFTS (Dynamische onderzoekingen betreffende de). 979.

REACTIESNELHEDEN (Over) en evenwichten. 1134.

REACTIESNELHEID (De) van microorganismen. 507.

REAGENTIËN en oplosmiddelen (Verhouding der carotinoïden tegenover). 565.

REEKSEN in de spectra van tin en antimoon. 7.

REGELMATIGHEIDSSCHAAL (De) van polytopen. 113.

REGENERATIE van motorische zenuwvezels langs sensibele banen. 1179.

REGENVAL in den Indischen Archipel (De correlatie tusschen luchtdrukking en), in verband met de 3.5 jarige barometerperiode. 193.

REINDERS (W.) en S. DE LANGE. Het stelsel Tin-Jodium. 333.

— en D. LELY JR. De verdeeling van kleurstoffen tusschen twee oplosmiddelen. Bijdrage tot de theorie van het verven. 341.

RHYOLIETH (Over) van de Pelapis-eilanden. 386.

RICE INSTITUTE te Houston (Texas). Uitnoodiging van the — tot het zenden van een afgevaardigde bij de opening van dat instituut op 10—12 October 1912. 287.

RINGER (W. E.) en H. VAN TRIGT. Over den invloed van de reactie op de werking van ptyaline. 858.

RINGGIT (Oost-Java) (Leucietgesteenten van den) en hunne contactmetamorphose. 898. 903.

ROBERTS (DAVID E.). The effect of temperature and transverse magnetisation on the resistance of graphite. 221.

ROLBEWEGING (De) en de opstijgende vestibularis-verbindingen (Fasciculus Deiters Ascendens). 1474.

ROMBURGH (P. VAN). Aanbieding eener mededeeling van den Heer ERNST COHEN: „Het evenwicht tetragonaal tin ⇆ rhombisch tin". 752.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. R. KRUYT: „De dynamische allotropie van zwavels", 5de mededeeling. 1155.

— Over het hexatrieën 1, 3, 5. 1176.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. R. KRUYT: „De invloed van oppervlak-actieve stoffen op de stabiliteit van suspensoïden". 1324.

ROMPDERMATOOM (Vorm en functie van het), getoetst aan de strychnine-segmentzones. 642.

RÖNTGEN-STRALEN (Over den aard der). 911.

— (Over de theorie van de interferentieverschijnselen van), die een kristalplaat doorloopen. 1223.

ROSENBERG (E. W.). Bericht dat hij overgaat tot de rustende leden. 3.

RUIMTEKROMME (Over de verwantschap der puntenparen, die harmonisch gescheiden worden door een biquadratische). 807.

— (Over meetkundige plaatsen, stralen- en nulstelsels, afgeleid uit eene kubische en eene bikwadratische). I. 309. II. 599. III. 815.

RUIMTEKROMMEN (Over een stralencomplex, die door twee kubische) wordt bepaald. 812.

— (Over eenige metrische eigenschappen der biquadratische). 933.

RUTTEN (L.) Over orbitoïden van Soemba. 391.

SALOMONSON (J. K. A. WERTHEIM). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.

— Over verkortingsreflexen. 1009.

— Het electrocardiogram van het foetale hart. 1321.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. J. J. MUSKENS: „De rolbeweging en de opstijgende vestibularis-verbindingen (Fasciculus Deiters Ascendens)". 1474.

SAMENDRUKBAARHEID (De) van waterdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

SAMENHANGSTYPE η (Eenige opmerkingen over het). 1412.

SANDE BAKHUYZEN (H. G. VAN DE). Zie BAKHUYZEN (H. G. VAN DE SANDE).

SCHEFFER (F. E. C.). Over het systeem aether-water. 437.

— Over quadrupelpunten en de continuiteiten der driephasenlijnen. 446.

— Over reactiesnelheden en evenwichten. 1134.

— Over de snelheid van substituties in de benzolkern. 1143.

— en J. P. TREUB. Dampspanningsbepalingen van het stikstoftetroxyd. 39.

Scheikunde. F. E. C. Scheffer en J. P. Treub: „Dampspanningsbepalingen van het stikstoftetroxyd." 39.
— F. A. H. Schreinemakers en J. Milikan: „Over enkele oxyhaloïden." 83.
— A. P. N. Franchimont en J. V. Dubsky: „Bijdrage tot de kennis der directe nitreering van aliphatische iminoverbindingen." 108.
— A. Smits: „Over kritische eindpunten in ternaire stelsels." II. 149.
— J. Böeseken: „Over een methode ter nadere bepaling van den stand der hydroxylgroep in de polyoxyverbindingen." 4de mededeeling. 157.
— F. A. H. Schreinemakers en Mej W. C. de Baat: „Over het quaternaire stelsel: $KCl—CuCl_2—BaCl_2—H_2O$." 326.
— F. A. H. Schreinemakers en J. C. Thonus: „Het stelsel. $HgCl_2—CuCl_2—H_2O$." 332.
— W. Reinders en S. de Lange: „Het stelsel: Tin- Jodium". 333.
— W. Reinders en D. Lely jr.: „De verdeeling van kleurstoffen tusschen twee oplosmiddelen. Bijdrage tot de theorie van het verven." 341.
— A. H. W. Aten: „Over een nieuwe zwavelmodifikatie." 396.
— H. L. de Leeuw: „Over het verband tusschen de zwavelmodificaties." 408.
— A. Smits: „Uitbreiding van de theorie der allotropie, monotropie en enantiotropie bij vloeistoffen." 418.
— A. Smits: „ De toepassing van de theorie der allotropie op het stelsel zwavel". II. 426.
— A. Smits: „Het inverse optreden van vaste phasen in het stelsel ijzer-koolstof." 428.
— F. E. C. Scheffer: „Over het systeem aether-water." 437.
— F. E. C. Scheffer: „ Over quadrupelpunten en de continuiteiten der driephasenlijnen." 446.
— A. F. Holleman en J. P. Wibaut: „Over de nitratie der monochloortoluolen." 538.
— F. A. H. Schreinemakers: „Evenwichten in ternaire stelsels". I. 546. II. 814 III. 967. IV. 1103. V. 1190. VI. 1354. VII. 1419.
— A. Smits en H. L. de Leeuw: „Over het stelsel tin". 661.
— A. Smits en S. C. Bokhorst: „Over het verschijnsel van dubbele smelting bij vetten." 667.
— A. Smits en A. Kettner: „Over het stelsel ammoniumrhodonaat-thioureum-water." 669.
— Ernst Cohen: „Het evenwicht tetragonaal tin ⇆ rhombisch tin." 752.
— A. Smits, W. Terwen en H. L. de Leeuw: „Het stelsel fosfor." 753.
— L. van Italie en J. van Eck: „Over het voorkomen van metalen in de lever." 759.
— S. C. J. Olivier en J. Böeseken: „Dynamische onderzoekingen betreffende de reactie van Friedel en Crafts". 979.
— L. K. Wolff en E. H. Büchner: „Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen." 988.
— A. Smits: „De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der allotropie. 1132.
— F. E. C. Scheffer: „Over reactiesnelheden en evenwichten." 1134.
— F. E. C. Scheffer: „Over de snelheid van substituties in de benzolkern". 1143.
— H. R. Kruyt: „De dynamische allotropie van zwavel" 5de mededeeling. 1155.
— P. van Romburgh: „Over het hexatrieën 1,3,5". 1176.

Scheikunde. H. R. KRUYT: „De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de stabiliteit van suspensoïden". 1324.
— F. A. H. SCHREINEMAKERS en D. J. VAN PROOIJE: „Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en water bij 35°." 1367.
— F. A. H. SCHREINEMAKERS: „Iets over het wetenschappelijk werk van Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN." 1401.
— E. H. BÜCHNER: „Colloïden en phasenleer." 1493.

SCHELTEMA (N.). Astronomische plaatsbepaling van Mekka en Djeddah uitgevoerd in 1910—'11. 52. 2de gedeelte. 239. 3de gedeelte. 462.

SCHLÄFLI (Over eene differentiaalvergelijking van). 22.

SCHOOLBADEN (Uitnoodiging tot deelneming aan de internationale conferentie voor Volks- en). 287.

SCHOUTE (J. C.). Bekrachtiging van zijne benoeming tot gewoon lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.
— Dichotomie en zijdelingse vertakking bij de Pteropsida. 544.

SCHOUTE (P. H.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. L. ELTE: „De regelmatigheidsschaal van polytopen". 113.
— Aanbieding eener verhandeling: „Analytical treatment of the polytopes, regularly derived from the regular polytopes". Section II and III. 522. Section IV. 1052.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. VAN DER WOUDE: „Over Steinersche punten in verband met stelsels van negen p-voudige punten op vlakke krommen van den graad $3p$". 957.
— Bericht van overlijden. 1395.
— In memoriam. 1396.

SCHREINEMAKERS (F. A. H.). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren W. REINDERS en S. DE LANGE: „Over het stelsel Tin-Jodium". 333.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren W. REINDERS en D. LELY JR.: „De verdeeling van kleurstoffen tusschen twee oplosmiddelen. Bijdrage tot de theorie van het verven". 341.
— Evenwichten in ternaire stelsels. I. 546. II. 844. III. 967. IV. 1103. V. 1190. VI. 1354. VII. 1419.
— Iets over het wetenschappelijk werk van Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN. 1401.
— en Mej. W. C. DE BAAT. Over het quaternaire stelsel $KCl—CuCl_2—BaCl_2—H_2O$. 326.
— en J. MILIKAN. Over enkele oxyhaloïden. 83.
— en D. J. VAN PROOIJE. Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en water bij 35°. 1367.
— en J. C. THONUS. Het stelsel $HgCl_2—CuCl_2—H_2O$. 332.

SECRETIE (Onderzoekingen omtrent de interne) van het pankreas. 1255.

SHERRINGTON (C. S.). Bekrachtiging zijner benoeming tot buitenlandsch lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 105.

SIERTSEMA (L. H.). Metingen van brekingsindices van gassen onder hoogen druk. 2de mededeeling. De dispersie van lucht en van koolzuur. 866.

SIRKS (J. F.). Metingen over de ultraviolette magnetische draaiing in gassen. 685.

SITTER (W. DE). Bekrachtiging zijner benoeming tot gewoon lid. 2.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 2.
— Absorptie van gravitatie en de lengte van de maan. 737. Vervolg. 1019.
— Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht. 1188.
SLOMNESCO (Schrijven van den Heer) met inzending van een manuscript „Sur la constitution énergétique de l'Univers". 1394.
SLUITER (C. PH.). Jaarverslag van het Zoologisch Insulindefonds. 1310.
SMELTING (Over het verschijnsel van dubbele) bij vetten. 667.
SMITS (A.). Over kritische eindpunten in ternaire stelsels. II. 149.
— Uitbreiding van de theorie der allotropie. Monotropie en enantiotropie bij vloeistoffen. 418.
— De toepassing van de theorie der allotropie op het stelsel zwavel. II. 426.
— Het inverse optreden van vaste phasen in het stelsel ijzer-koolstof. 128.
— De passiviteit der metalen in het licht van de theorie der allotropie. 1132.
— en S. C. BOKHORST. Over het verschijnsel van dubbele smelting bij vetten. 667.
— en A. KETTNER. Over het stelsel ammoniumrhodonaat-thioureum-water. 669.
— en H. L. DE LEEUW. Over het stelsel tin. 661.
—, W. TERWEN en H. L. DE LEEUW. Over het stelsel fosfor. 752.
SNAPPER (J.). Vergelijkende onderzoekingen over jonge en oude roode bloedlichaampjes. 166.
— Verandering van de permeabiliteit der roode bloedlichaampjes (ook bij den mensch). 1466.
SNELHEID van het licht (Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de). 1188.
SOEMBA (Over orbitoïden van). 391.
SÖHNGEN (N. L.). Oxydatie van petroleum, paraffine, paraffineolie en benzine door mikroben. 1124.
SOLTOESTAND (Over fibrine in gel- en). 1449.
SPECTRA van tin en antimoon (Reeksen in de). 7.
SPECTROSKOOP (Over de polarisatie van het licht door de spleet van een) en daardoor teweeggebrachte fouten. 628.
SPRONCK (C. H. H.) benoemd tot afgevaardigde naar het 1ste Congrès international de pathologie comparée te Parijs. 287.
— Aanbieding eener mededeeling van Mej. ERNESTINE DE NEGRI en den Heer W. G. MIEREMET: „Over een microorganisme, gekweekt in twee gevallen van niet gecompliceerd maligne granuloom". 361.
— Verslag over een verzoek om subsidie van de redactie der Folia Neurobiologica. 902.
STABILITEIT (De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de) van suspensoïden. 1324.
STELSEL: $KCl—CuCl_2—BaCl_2—H_2O$ (Over het quaternaire). 326.
— $HgCl_2—CuCl_2—H_2O$ (Het). 332.
— Tin-Jodium (Het). 333.
— Ammoniumrhodonaat-thioureum-water (Over het). 669.
— fosfor (Over het). 753.
— (Het) natriumsulfaat-magnesiumsulfaat en water bij 35°. 1367.
— tin (Over het). 661.

STËLSEL ijzer-koolstof (Het inverse optreden van vaste phasen in het). 428.

— zwavel (De toepassing van de theorie der allotropie op het). II. 426.

STELSELS (Evenwichten in ternaire). I. 546. II. 844. III. 967. IV. 1103. V. 1190. VI. 1354.

— (Over Steinersche punten in verband met) van negen ρ-voudige punten op vlakke krommen van den graad 3ρ. 957

STENGEL (Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de groeisnelheid over den). 766.

Sterrenkunde. N. SCHELTEMA: „Astronomische plaatsbepaling van Mekka en Djeddah uitgevoerd in 1910—11". 52. 2de gedeelte. 239. 3de gedeelte. 462.

— H. J. ZWIERS: „Onderzoekingen omtrent de baan van de periodische komeet HOLMES en de storingen in haar elliptische beweging". V. 201.

— W. DE SITTER: „Absorptie van gravitatie en de lengte van de maan." 737. Vervolg 1019.

— A. PANNEKOEK: „De veranderlijkheid van de poolster". 1116.

— W. DE SITTER: „Een bewijs voor de onveranderlijkheid van de snelheid van het licht." 1188.

— H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „De periodieke verandering van de zeehoogte te Helder, in verband met de periodieke verandering van de poolshoogte." 1311.

— W. H. JULIUS: „Uitkomsten van de stralingsmetingen verricht in het eclipskamp bij Maastricht gedurende de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912." 1499.

— J. E. DE VOS VAN STEENWIJK: „Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich." 1513.

STIKSTOF (De kringloop der) bij Aspergillus niger. 772.

STIKSTOFTETROXYD (Dampspanningsbepalingen van het). 39.

STOFFEN (Isothermen van twee-atomige) en hunne binaire mengsels. X. De samendrukbaarheid van waterstofdamp bij en beneden het kookpunt. 92. 282.

— (Isothermen van één-atomige) en hunne binaire mengsels. XIII. De empirische gereduceerde toestandsvergelijking van argon. 256. XIV. Berekening van eenige thermische grootheden van argon. 873.

— (Eenige merkwaardige betrekkingen, hetzij exacte of approximatieve, bij verschillende). 800.

— (De wet der overeenstemmende toestanden voor verschillende). 947.

— (De invloed van oppervlak-aktieve) op de stabiliteit van suspensoïden. 1324.

STOFWISSELING (De werking van waterstofionen, boorzuur, koper, mangaan, zink en rubidium op de) van Aspergillus niger. 579.

— (De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de) van Aspergillus niger. 1347.

STOK (J. P. VAN DER). Verslag over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende internationale Conferentie over radio-telegrafische tijdseinen. 106.

— Benoeming als lid der Commissie voor de uitreiking der Buys Ballot-medailie. 284.

— Over de interdiurne verandering der luchttemperatuur. 594.

STOK (J. P. VAN DER). Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. BRAAK: „Correlatie tusschen luchtdrukking en regenval in den Indischen Archipel, in verband met de 3.5 jarige barometerperiode." 193.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer C. BRAAK: „Een weervoorspelling op langen termijn voor den Oostmoesson op Java." 828.

STOPES (MARIE C.). Petrefactions of the earliest European Angiosperms. 529.

STRALEN en nulstelsels (Over meetkundige plaatsen) afgeleid uit eene kubische en eene bikwadratische ruimtekromme. I. 309. II. 399. III. 815.

STRALENCOMPLEX (Over een), die door twee kubische ruimtekrommen wordt bepaald. 812.

STRALENCOMPLEXEN (Over) welke uit lineaire congruenties kunnen opgebouwd worden. 941.

STRALING (Over de) van het radium bij de temperatuur van vloeibare waterstof. 1537.

STRALINGSMETINGEN (Uitkomsten van de) verricht in het eclipskamp bij Maastricht tijdens de ringvormige zonsverduistering op 17 April 1912. 1499.

STRASBURGER (ED.). Bericht van overlijden. 3.

STRYCHNINE-SEGMENTZONES (Vorm en functie van het rompdermatoom, getoetst aan de). 612.

SUBSTITUTIES (Over de snelheid van) in de benzolkern. 1143.

SUSCEPTIBILITEIT (Over de) van gasvormige zuurstof bij lage temperaturen. 1535.

SUSPENSOÏDEN (De invloed van oppervlak-aktieve stoffen op de stabiliteit van). 1324.

SYSTEEM aether-water (Over het). 437.

TAMMES (T.). Eenige correlatieverschijnselen bij hybriden. 725.

TELLURIUM en Bismuth (Het HALL-effect bij) bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

TEMPERATURE (The effect of) and transverse magnetisation on the resistance of graphite. 221.

TEMPERATUREN (Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage) met den volumenometer. 85.

— (Over paramagnetisme bij lage). 275. 1051. 1166.

— (Verandering van den galvanischen weerstand door druk bij lage). I. Lood. 888.

— (Over piézo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van kwarts bij lage) tot die van vloeibare waterstof. 1277.

— (Metingen van den galvanischen weerstand van pyriet bij lage) tot het smeltpunt van waterstof. 1284.

— (De weerstand van metalen bij lage) tot aan het kookpunt van helium. 1205.

— (Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage). I. Waterstof. 1375. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten volgens de wet der overeenstemmende toestanden. 1530.

— (Over de susceptibiliteit van gasvormige zuurstof bij lage). 1535.

TEMPERATUUR (De invloed der) op de phototypie bij kiemplantjes van Avena sativa. 1056.

TERMEN (Onderzoek omtrent de) van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 1513.

TERNAIRE STELSELS (Over kritische eindpunten in) II. 149.

TERWEN (W.), A. SMITS en H. L. DE LEEUW. Over het stelsel fosfor. 753.

THEORIE (Over EINSTEIN's) van het stationaire gravitatieveld. 1231.
— der allotropie (Uitbreiding van de). Monotropie en enantiotropie bij vloeistoffen. 418.
— der allotropie (De toepassing van de) op het stelsel zwavel. II. 426.
— der allotropie (De passiviteit der metalen in het licht van de). 1132.
— der binaire stelsels (Bijdrage tot de). XXI. 615.
— van de interferentieverschijnselen (Over de) van Röntgenstralen die een kristalplaat doorloopen. 1223.
— van het verven (Bijdrage tot de). 341.
— der poolarmaturen. 355.
THIOUREUM-water (Over het stelsel ammonium-rhodonaat-). 669.
THONUS (J. C.) en F. A. H. SCHREINEMAKERS. Het stelsel: $HgCl_2$—$CuCl_2$—H_2O. 332.
TIMMERMANS (J.) en PH. KOHNSTAMM. Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmospheren. 783.
TIMOR (De jongste bodembewegingen van het eiland) en hunne beteekenis voor de geologische geschiedenis van den Oost-Indischen Archipel. 121.
— en Babber (De zoetwatervisschen van). 133.
TIN (Over het stelsel). 661.
— (Het evenwicht tetragonaal tin $\leftrightarrows$ rhombisch). 752.
— en antimoon (Reeksen in de spectra van). 7.
— Jodium (Het stelsel). 333.
TOESTANDEN (De wet der overeenstemmende) voor verschillende stoffen. 947.
TRANSFORMATIES (Over één-éénduidige continue) van oppervlakken in zichzelf. 5de mededeeling. 300.
TRANSLATIEREEKSEN in lijnenspectra. 102. 138.
TOESTANDSVERGELIJKING (Opmerkingen over den gang van de veranderlijkheid van de grootheid *b* der). 1074.
— (Over eenige moeilijkheden en tegenstrijdigheden bij het toepassen der). 1433.
— (De empirische gereduceerde) van argon. 256.
TREUB (J. P.). en F. E. C. SCHEFFER. Dampspanningsbepalingen van het stikstof tetroxyd. 39.
TRIGT (H. VAN) en W. E. RINGER. Over den invloed van de reactie op de werking van ptyaline. 858.
TRIPELPUNT (Het) van methaan. 684.
TIJDSEINEN (Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken ter begeleiding van een verslag nopens den op den Eiffeltoren gevestigden dienst der radio-telegrafische) en uitnoodiging tot deelneming aan een te Parijs te houden internationale conferentie. 104. Verslag hierover. 106.
— (Bericht van Z.Exc. den Minister van Binnenl. Zaken dat Prof. E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN benoemd is tot gedelegeerde bij de internationale conferentie voor radio-telegrafische). 526.
TYROSINASE (Over de samenstelling der) uit twee enzymen. 923.
URTICA DIOCIA L. (Blad van). 572.
VALKENBURG (C. T. VAN). Over het voorkomen van een aapspleet bij den mensch. 996.

VASTE TOESTAND (Over het punt waarin de) verdwijnt ter beantwoording van de vraag, in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een vloeistof. 1187.

VERANDERLIJKHEID (De) van de poolster. 1116.

VERBINDUNGEN (Der magneto-optische KERR-Effekt bei ferro-magnetischen) und Metallen. III. 211.

VERDEELINGSWET (Over de) der energie. 1093. II. 1370.

VERGADERING (Vaststelling van de Maart-) op 22 Maart 1913. 1306.

— (Vaststelling van de April-) op 25 April 1913. 1392.

VERKORTINGSREFLEXEN (Over). 1009).

VERSLUYS (W. A.). Over een klasse van oppervlakken met algebraisch asymptotische lijnen. 1329.

VERTAKKING (Dichotomie en zijdelingse) bij de Pteropsida. 544.

VERVEN (Bijdrage tot de theorie van het). 341.

VESTIBULARIS-verbindingen (De rolbeweging en de opstijgende) (Fasciculus Deiters Ascendens). 1474.

VETTEN (Over het verschijnsel van dubbele smelting bij). 667.

VIRIAALCOËFFICIENT (Over den) van twee-atomige gassen. 492.

— (Over den tweeden) van één-atomige gassen en van waterstof beneden het Boyle-punt. 678.

VLOEISTOF (Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt, ter beantwoording van de vraag, in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een). 1187.

VLOEISTOFFEN (Monotropie en enantiotropie bij). 418.

— (Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van) bij drukken tot boven 3000 atmospheren. 783.

— (Over het gedrag van geleien (gels) tegenover) en hare dampen. 988.

VOLKS- en schoolbaden (Uitnoodiging tot deelneming aan de Internationale conferentie voor). 287.

VOLUMENOMETER (Over de bepaling van de compressibiliteit van gassen onder geringen druk bij lage temperaturen met den). 85.

VOS VAN STEENWIJK (J. E. DE). Onderzoek omtrent de termen van nagenoeg maandelijksche periode in de maanslengte volgens de meridiaanwaarnemingen te Greenwich. 1513.

VOSMAER (G. C. J.). Verklaart zich bereid de Regeering te vertegenwoordigen bij het Internationaal Congres voor Zoölogie te Monaco. 711.

— Bericht van zijne benoeming tot gedelegeerde der Regeering. 1054.

VRIES (HK. DE). Over meetkundige plaatsen, stralen- en nulstelsels, afgeleid uit eene kubische en eene bikwadratische ruimtekromme. I. 309. II. 599 III. 815.

VRIES (JAN DE). Over de verwantschap der puntenparen, die harmonisch gescheiden worden door een biquadratische ruimtekromme. 807.

— Over een stralencomplex, die door twee kubische ruimtekrommen wordt bepaald. 812.

— Over eenige metrische eigenschappen der biquadratische ruimtekrommen. 933.

VRIES (JAN DE) Over stralencomplexen, welke uit lineaire congruenties kunnen opgebouwd worden. 941.
— Over bilineaire nulstelsels. 1061.
— Vlakke lineaire nulstelsels. 1070.
— Een involutie van geassocieerde punten. 1269.

VRIES (M. S. DE). De invloed der temperatuur op de phototypie bij kiemplantjes van Avena sativa. 1056.

VULKANFORSCHUNG (Verslag van de Heeren MARTIN en MOLENGRAAFF over eene circulaire van de kön. preuss. Akademie betreffende). 288.

WAALS (J. D. VAN DER). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren F. E. C. SCHEFFER en J. P. TREUB: „Dampspanningsbepalingen van het stikstoftetroxyd." 39.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer PH. KOHNSTAMM: „Over de dampdruklijnen van binaire stelsels bij zeer uiteenloopende waarden van de dampdrukken der componenten." 65.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. R. KATZ: „De wetten der oppervlakte-adsorptie en de potentiaalfunctie der molekulaire krachten." 230.
— Benoeming tot lid der Commissie voor de uitreiking der BUYS BALLOT-medaille. 284.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „Over het systeem aether-water." 437.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer F. E. C. SCHEFFER: „Over quadrupelpunten en de continuiteiten der driephasenlijnen." 446.
— Bijdrage tot de theorie der binaire stelsels. XXI. 615.
— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren PH. KOHNSTAMM en J. TIMMERMANS: „Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmospheren." 783.
— Eenige merkwaardige betrekkingen, hetzij exacte of approximatieve, bij verschillende stoffen. 801.
— De wet der overeenstemmende toestanden voor verschillende stoffen. 947.
— Opmerkingen over den gang van de veranderlijkheid van de grootheid b der toestandsvergelijking. 1074.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR: „Over de verdeelingswet der energie". 1093. II. 1370.
— Over het punt waarin de vaste toestand verdwijnt ter beantwoording van de vraag, in hoever dit punt vergeleken kan worden met het kritisch punt van een vloeistof. 1187.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR: „Over de vrije weglengte van ionen in electrolyten." 1391.

WAALS JR. (J. D. VAN DER). Over de verdeelingswet der energie. 1093. II 1370.
— Over de vrije weglengte van ionen in electrolyten. 1391.

WATER (Over het systeem aether-). 437.
— (Over het stelsel ammonium rhodonaat-thioureum-). 669.
— (Het stelsel natriumsulfaat-mangaansulfaat en) bij 35°. 1367.
WATERDAMP (De samendrukbaarheid van) bij en beneden het kookpunt. 92. 282.
WATERMAN (H. J.). Mutatie bij Penicillium glaucum en Aspergillus niger onder invloed van bekende factoren. 33.
— De kringloop der stikstof bij Aspergillus niger. 772.
— en J. BÖESEKEN. Eene biochemische bereidingswijze van *l*-wijnsteenzuur. 208.
— De werking van waterstofionen, boorzuur, koper, mangaan, zink en rubidium op de stofwisseling van Aspergillus niger. 579.
— De kringloop van de fosfor bij Aspergillus niger. 1004.
— De beteekenis van kalium, zwavel en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger. 1347.
WATERMAN (N.). Onderzoekingen omtrent de interne secretie van het pankreas. 1255
WATERSTOF (Het HALL-effect en de verandering in den galvanischen weerstand der metalen in het magnetische veld en bij het kookpunt van) en de temperaturen daar beneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. 478. III. IV. Metingen over het HALL-effect en de verandering in den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen + 17° C. en —200° C. 481. 672. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881.
— (Het HALL-effect van legeeringen bij het kookpunt van) en de temperaturen daarbeneden. 676.
— beneden het BOYLE-punt (Over den tweeden viriaalcoëfficiënt van eenatomige gassen en van). 678.
— (Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van). 1035.
— Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van). 1044.
— (Over piëzo-electrische en pyro-electrische eigenschappen van kwarts bij lage temperaturen tot die van vloeibare). 1277.
WATERSTOFIONEN (De werking van), boorzuur, koper, mangaan, zink en rubidium op de stofwisseling van Aspergillus niger. 579.
WATERSTOFTEMPERATUREN (Weerstand van pyriet bij). 1051.
WEBER (MAX). Jaarverslag van het Zoölogisch Insulindefonds over 1912. 1310.
— en L. F. DE BEAUFORT. Over de zoetwatervisschen van Timor en Babber. 133.
— Aanbieding eener verhandeling: „Contributions to the knowledge of Australian fishes". 522.
WEBER (S.) en H. KAMERLINGH ONNES. Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten met de wet der overeenstemmende toestanden. 1530.

WEBER (S.), H. KAMERLINGH ONNES en C. DORSMAN. Onderzoekingen over de inwendige wrijving van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof. 1375.

WEERSTAND (Het HALL-effect en de verandering van den galvanischen) der metalen in het magnetische veld en bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. I. 263. II. Het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld van bismuth bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daarbeneden. 478. III. IV. Metingen over het HALL-effect en de vermeerdering van den weerstand in het magnetische veld bij metalen en legeeringen voor temperaturen tusschen +17° C. en —200° C. 481. 672. V. Het HALL-effect van legeeringen bij het kookpunt van waterstof en de temperaturen daar beneden. 676. VI. Het HALL-effect bij nikkel en de verandering van den galvanischen weerstand in het magnetische veld bij nikkel, kwik en ijzer bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 881. VII. Het HALL-effect in legeeringen van goud en zilver bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1035. VIII. Het HALL-effect bij Tellurium en Bismuth bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1044.

— (Verandering van den galvanischen) door druk bij lage temperaturen. I. Lood. 888.

— van pyriet bij waterstoftemperaturen. 1051.

— (Metingen van den galvanischen) van pyriet bij lage temperaturen tot het smeltpunt van waterstof. 1281.

— (De) van metalen bij lage temperaturen tot aan het kookpunt van helium. 1305.

WEERVOORSPELLING (Een) op langen termijn voor den Oostmoesson op Java. 828.

WEGLENGTE (Over de vrije) van ionen in de electrolyten. 1391.

WENT (F. A. F. C.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer JOH. H. VAN BURKOM: „Het verband tusschen den bladstand en de verdeeling van de groeisnelheid over den stengel". 766.

— Aanbieding eener mededeeling van Mej. M. S. DE VRIES: „De invloed der temperatuur op de phototropie bij kiemplantjes van Avena Sativa". 1056.

WERTHEIM SALOMONSON (J. K. A.). Zie SALOMONSON (J. K. A. WERTHEIM)

WESTERDIJK (JOH.). Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan Mej. Dr. — een rijkssubsidie is verleend voor het bezoek van het botanisch laboratorium te Buitenzorg. 287. 1174.

WESTON-normaalelement (De electromotorische kracht van het). 1305.

WET (De) der overeenstemmende toestanden voor verschillende stoffen. 947.

WIBAUT (J. P.) en A. F. HOLLEMAN. Over de nitratie der monochloortoluolen. 538.

WICHMANN (C. E. A.). Over rhyolieth van de Pelapis-eilanden. 386.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. RUTTEN: „Over orbitoïden van Soemba". 391.

WINKLER (C.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. M. KLESSENS: „Vorm en functie van het rompdermatoom getoetst aan de strychnine-segmentzones". 642.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. J. J. MUSKENS: „De achterste langsbundels en de manegebeweging". 656.

WINKLER (C.). Overgelocaliseerde atrophie in het corpus geniculatum laterale. 714.
— Verslag over een aanvraag om subsidie van de redactie der Folia neurobiologica. 902.
— Aanbieding van eene mededeeling van den Heer C. T. VAN VALKENBURG: „Over het voorkomen van een aapspleet bij den mensch". 996.
— en Mevr. J. VAN GILSE—VAN WEST. Aanbieding eener verhandeling: „Das Gehirn eines amaurotisch idioten Mädchens". 284.

Wiskunde. J. C. KLUYVER: „Over een differentiaalvergelijking van SCHLÄFLI". 22.
— W. KAPTEYN: „Nieuw onderzoek omtrent de middelpunten der integralen van differentiaalvergelijkingen van de eerste orde en den eersten graad". 2de gedeelte. 27.
— E. L. ELTE: „De regelmatigheidsschaal van polytopen". 113.
— L. E. J. BROUWER: „Over één-éénduidige continue transformaties van oppervlakken in zichzelf". 5de mededeeling. 300.
— HK. DE VRIES: „Over meetkundige plaatsen, stralen en nulstelsels, afgeleid uit eene kubische en bikwadratische ruimtekromme". I. 309. II. 599. III. 815.
— Aanbieding eener verhandeling van den Heer P. H. SCHOUTE: „Analytical treatment of the polytopes, regularly derived from the regular polytopes". Section II and III. 522. Section IV. 1052.
— Aanbieding eener verhandeling van den Heer B. P. MOORS: „Etude sur les formules (spécialement sur celles de GAUSS), qui servent à calculer des valeurs approximatives d'une intégrale definie". 522. Verslag hierover. 527.
— JAN DE VRIES: „Over de verwantschap der puntenparen, die harmonisch gescheiden worden door een biquadratische ruimtekromme". 807.
— JAN DE VRIES: „Over een stralencomplex, die door twee kubische ruimtekrommen wordt bepaald". 812.
— JAN DE VRIES: „Over eenige metrische eigenschappen der biquadratische ruimtekrommen". 933.
— JAN DE VRIES: „Over stralencomplexen, welke uit lineaire congruenties kunnen opgebouwd worden". 941.
— W. VAN DER WOUDE: „Over Steinersche punten, in verband met stelsels van negen ρ-voudige punten op vlakke krommen van den graad 3ρ". 957.
— JAN DE VRIES: „Over bilineaire nulstelsels". 1061.
— JAN DE VRIES: „Vlakke lineaire nulstelsels". 1070.
— W. KAPTEYN: „Ontwikkeling eener functie naar de functies $\varphi_n(x)$ van ABEL". 1204.
— JAN DE VRIES: „Een involutie van geassocieerde punten". 1269.
— W. A. VERSLUYS: „Over een klasse van oppervlakken met algebraische asymptotische lijnen". 1329.
— L. E. J. BROUWER: „Eenige opmerkingen over het samenhangstype δ". 1412.

WISSELINGH (C. VAN). Over het aantoonen van carotinoïden in de plant. 1ste mededeeling. Afscheiding van carotinoïden in kristalvorm. 370. 2de mededeeling. Verhouding der carotinoïden tegenover reagentiën en oplosmiddelen. 565. 3de mededeeling. Blad van Urtica diocia L., bloem van Dendrobium thyrsiflorum Rchb. fil. en Haematococcus pluvialis Flot. 572.

WISSELINGH (C. VAN). Over de kerndeeling bij Eunotia major Rabenh. 761.

— Over intravitale neerslagen. 1239.

— Over den nucleolus en de karyokinese bij Zygnema. 1485.

WOLFF (L. K.) en E. H. BÜCHNER. Over het gedrag van geleien (gels) tegenover vloeistoffen en hare dampen. 1912.

WOOD (R. W.) en P. ZEEMAN. Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden. 1163.

WOUDE (W. VAN DER). Over Steinersche punten in verband met stelsels van negen-ρvoudige punten op vlakke krommen van den graad 3ρ". 957.

WRIJVING (Onderzoekingen over de inwendige) van gassen bij lage temperaturen. I. Waterstof. 1375. II. Helium. 1385. III. Vergelijking der verkregen uitkomsten met de wet der overeenstemmende toestanden. 1530.

WIJHE (J. W. VAN). Verslag over eene verhandeling van den Heer J. H. F. KOHLBRUGGE. 713.

— Verslag over een aanvraag om subsidie van de redactie der Folia Neurobiologica. 902.

— Aanbieding eener verhandeling: „Studien über Amphioxus". I. 1052.

— Over de metamorphose van Amphioxus lanceolatus. 1549.

WIJNSTEENZUUR (Eene biochemische bereidingswijze van *l.*) 208.

XANTHARPYA AMPLEXICAUDATA (Befrüchtung und Keimbildung bei der Fledermaus). 284. Verslag hierover. 713.

IJZER koolstof (Het inverse optreden van vaste phasen in het stelsel). 428.

ZEEHOOGTE te Helder (De periodieke verandering van de), in verband met de periodieke verandering van de poolshoogte. 1311.

ZEEMAN (P.). Benoemd tot lid van de Commissie van toezicht op het Centraal Instituut voor hersenonderzoek. 3.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer T. VAN LOHUIZEN: „Reeksen in de spectra van tin en antimoon." 7.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer T. VAN LOHUIZEN: „Translatiereeksen in lijnenspectra." 102. 138.

— Verslag over een verzoek van den Minister van Binnenlandsche Zaken betreffende internationale conferentie over radio-telegrafische tijdseinen. 106.

— Over de polarisatie van het licht door de spleet van een spectroskoop en daardoor teweeggebrachte fouten. 628.

— De roode lithiumlijn. 1164.

— en C. M. HOOGENBOOM. Electrische dubbele breking in nevels. 188.

— en R. W. WOOD. Eene methode voor het verkrijgen van fijne absorptielijnen voor onderzoekingen in sterke magnetische velden. 1163.

ZEEPEN (Over den invloed van vetzuren en) op de phagocytose. 1216.

ZENUWVEZELS (Regeneratie van motorische) lang sensibele banen. 1179.

ZOETWATERVISSCHEN (De) van Timor en Babber: 133.

ZONSVERDUISTERING (Uitkomsten van de stralingsmetingen verricht in het eclipskamp bij Maastricht tijdens de ringvormige) op 17 April 1912. 1499.

ZOOLOGISCH-Insulinde Fonds (Jaarverslag van het) over het jaar 1912. 1310.

ZOUTEN (Over den invloed van eenige anorganische) op de werking der pancreaslipase. 289.

ZUURSTOF (Over de susceptibiliteit van gasvormige) bij lage temperaturen. 1535.

ZWAVEL (De toepassing van de theorie der allotropie op het stelsel). II. 426.

— (De dynamische allotropie van). 5de mededeeling. 1155.

— (De beteekenis van kalium), en magnesium bij de stofwisseling van Aspergillus niger. 1347.

ZWAVELMODIFICATIE (Over een nieuwe). 396.

ZWAVELMODIFICATIES (Over het verband tusschen de). 408.

ZWIERS (H. J.). Onderzoekingen over de baan van de periodische komeet Holmes en over de storingen in haar elliptische beweging. V. 201.

ZYGNEMA (Over den nucleolus en de karyokinese bij). 1485.

Q
57
A522
dl 21
gdl 2

Akademie van Wetenschappen, Amsterdam. Afdeeling voor de Wis- en Natuurkundige Wetenschappen
Verslag van de gewone vergaderingen

Physical &
Applied Sci.
Serials

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

STORAGE